

**N° d'ordre : 2152**

**Thèse**

présentée

pour obtenir

**LE TITRE DE DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE**

**École doctorale : Matériaux - Structure - Mécanique**

Spécialité : Science et génie des matériaux

Par Frédéric DELABROUILLE

**Caractérisation par MET de fissures de corrosion sous  
contrainte d'alliages à base de nickel :  
influence de la teneur en chrome et de la chimie du milieu**

Soutenue le 3 novembre 2004 devant le jury composé de :

Pr	Philippe BUFFAT	Président
Pr.	Yves BRECHET	Rapporteur
Dr.	Régine MOLINS	Rapporteur
Dr.	Pierre COMBRADE	Examineur
Dr.	Laurent LEGRAS	Examineur
Dr.	Peter SCOTT	Examineur
Dr.	François VAILLANT	Examineur
Pr.	Eric ANDRIEU	Directeur de thèse
Dr.	Bernard VIGUIER	Directeur de thèse



A Amélie,  
à mes parents

## REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur Philippe BUFFAT, école polytechnique fédérale de Lausanne, pour avoir accepté de présider mon jury de thèse. J'en suis tout particulièrement honoré et je l'en remercie sincèrement.

Je tiens à assurer de ma profonde gratitude Monsieur le Professeur Yves BRECHET pour avoir accepté d'être rapporteur de ce travail et pour m'avoir fait l'immense joie de participer à ce jury en dépit d'un emploi du temps très chargé.

J'adresse toute ma gratitude à Madame Régine MOLINS, d'avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse et de s'être acquittée de cette tâche dans de courts délais.

Je tiens à remercier Monsieur Pierre COMBRADE expert principal de la société FRAMATOME-ANP, pour m'avoir fait l'honneur d'appartenir à ce jury ; je tiens à lui exprimer ma plus profonde reconnaissance.

Mes plus vifs remerciements vont également à Monsieur Peter SCOTT, expert principal de la société FRAMATOME-ANP pour l'intérêt qu'il a toujours porté à mon travail et pour m'avoir fait l'honneur de participer au jury de thèse.

Je suis très heureux de pouvoir exprimer tout ma gratitude à Monsieur François VAILLANT pour avoir accepté d'être membre du jury, pour avoir orienté judicieusement mes recherches et pour m'avoir fait profiter de son expérience pendant ces trois années.

Je désire remercier tout particulièrement, Messieurs Eric ANDRIEU et Bernard VIGUIER qui par leur soutien et leur compétence scientifique ont su guider avec efficacité mes recherches. Ils ont su apporter une vue critique à mes laborieux écrits pour qu'ils deviennent une thèse. Ce qu'ils m'ont apporté dépasse largement le cadre de cette thèse.

Je tiens à remercier Monsieur Pascal MIALON pour m'avoir accueilli et de m'avoir donné la chance de pouvoir passer trois années au sein de son dynamique département de recherche MMC.

Je tiens à assurer de toute ma reconnaissance Monsieur Jean-Michel FRUND, chef du groupe Métallurgie, pour m'avoir accueilli au sein du groupe métallurgie.

J'adresse tous mes remerciements à Monsieur Laurent LEGRAS pour ses qualités professionnelles et humaines auxquelles j'ai été très sensible. Par ses conseils techniques et scientifiques quotidiens, sa disponibilité, sa patience et ses encouragements chaleureux, il m'a permis de mener à bien cette étude.

Je remercie très sincèrement tous les membres (techniciens, post-doc...) du laboratoire de microscopie à EDF notamment Dominique Loinsard, Dominique Touzeau, Aude Taisne et Mélanie Lamirand pour leur patience et leur gentillesse.

Je tiens à exprimer toute mon amitié à Monsieur Gille CATILLON du laboratoire géo-matériaux à l'Université de Marne La Vallée qui est à la source de toute cette aventure.

Le jour d'une soutenance d'oral de thèse, le doctorant soutient bien entendu le fruit d'un travail personnel. Toutefois, ce travail n'aurait pas pu exister dans sa forme finale sans l'aide précieuse d'autres personnes et je voudrais remercier tout particulièrement : Mademoiselle Pavageau, Monsieur Massoud, Monsieur Couvant et Mademoiselle Carrette qui ont su toujours critiquer mes travaux avec beaucoup de bienveillance. Messieurs Cossange, Espinasse et Arnoldi du groupe métallurgie pour leur sérieux et leur efficacité dans les observations au MEB-FEG.

Enfin, merci à mes collègues stagiaires, thésard et post-doc, que j'ai pu côtoyer à ENSIACET ou à EDF avec une pensée particulière pour Alexandra, Nadia, Roland, Simon, Sébastien 1, Sébastien 2 et Véronique. Je remercie très sincèrement mes parents et mes amis qui m'ont soutenu et encouragé tout au long de ces années. Enfin, je tiens à exprimer toute mon affection à Amélie, pour son investissement et sa compréhension durant ces derniers mois.

## Table des matières

<b>REMERCIEMENTS.....</b>	<b>1</b>
<b>TABLE DES MATIERES .....</b>	<b>1</b>
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
<b>CONTEXTE INDUSTRIEL.....</b>	<b>3</b>
I.    FONCTIONNEMENT D'UN REACTEUR A EAU SOUS PRESSION.....	3
1. <i>Circuit primaire.....</i>	3
2. <i>Circuit secondaire .....</i>	3
3. <i>Circuit de refroidissement.....</i>	3
II.    LE GENERATEUR DE VAPEUR (GV) .....	3
III.    MILIEU PRIMAIRE ET SECONDAIRE.....	5
1. <i>Le milieu primaire .....</i>	5
2. <i>Le milieu secondaire .....</i>	6
3. <i>Problème de corrosion au niveau des générateurs de vapeur .....</i>	6
<b>CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE .....</b>	<b>9</b>
I.    ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA CORROSION GENERALISEE A HAUTE TEMPERATURE EN MILIEU AQUEUX DES ALLIAGES BASE NICKEL .....	9
1. <i>Structure des oxydes formés.....</i>	9
2. <i>Paramètres influençant la corrosion généralisée des alliages base nickel. ....</i>	11
3. <i>Les phénomènes de corrosion dans les zones confinées .....</i>	13
II.    LA CORROSION SOUS CONTRAINTE DES TUBES DE GENERATEURS DE VAPEUR .....	14
1. <i>L'observation des fissures de corrosion sous contrainte en MET .....</i>	14
2. <i>Les Mécanismes de fissuration par corrosion sous contrainte .....</i>	19
3. <i>Paramètres influençant la CSC de l'Alliage 600 en milieu primaire.....</i>	25
<b>CHAPITRE II. MATERIAUX ETUDIES ET METHODES EXPERIMENTALES .....</b>	<b>34</b>
I.    PRESENTATION .....	34
II.    TECHNIQUES EXPERIMENTALES .....	34
1. <i>Corrosion sous contrainte et corrosion .....</i>	34
2. <i>Microscopie électronique.....</i>	36
3. <i>Spectrométrie de masse des ions secondaires.....</i>	41
4. <i>Autres techniques .....</i>	42
III.    MATERIAUX ETUDIES .....	43
1. <i>Matériaux modèles .....</i>	43
2. <i>Tube.....</i>	52
<b>CHAPITRE III : ETUDE DE LA CORROSION DES MATERIAUX MODELES EN MILIEU PRIMAIRE : EFFET DE LA TENEUR EN CHROME ET DE LA CONTRAINTE.....</b>	<b>63</b>
I.    CORROSION GENERALISEE DES METAUX (« PURS ») .....	63
1. <i>Le milieu d'essai.....</i>	63
2. <i>Fer pur.....</i>	65
3. <i>Nickel pur.....</i>	66
4. <i>Chrome pur .....</i>	67
5. <i>Discussion .....</i>	69

II.	CORROSION DES ALLIAGES MODELES EN FONCTION DE LA TENEUR EN CHROME.....	71
1.	<i>Observations au MEB des couches de surface.....</i>	71
2.	<i>MET en coupe transverse.....</i>	78
3.	<i>Conséquence de la corrosion sur le métal, analyse SIMS .....</i>	84
4.	<i>Discussion .....</i>	87
III.	CORROSION SOUS CONTRAINTE DES ALLIAGES MODELES .....	91
1.	<i>Déformation imposée (U-Bend) .....</i>	91
2.	<i>Traction lente .....</i>	94
3.	<i>Discussion .....</i>	108
 <b>CHAPITRE IV. INFLUENCE DU MILIEU SUR LA CORROSION SOUS CONTRAINTE DE L'ALLIAGE 600 (TUBE INDUSTRIEL, U581). ....111</b>		
I.	MILIEU SOUDE .....	111
1.	<i>Résultats de l'essai en autoclave .....</i>	111
2.	<i>Observation par MET .....</i>	112
3.	<i>Quelques résultats en milieu soude 10%.....</i>	117
4.	<i>Résumé .....</i>	118
II.	MILIEU SULFATE .....	119
1.	<i>Milieu d'essai.....</i>	119
2.	<i>Observation par MET d'une fissure de CSC.....</i>	119
3.	<i>Discussion.....</i>	125
4.	<i>Résumé.....</i>	127
III.	MILIEU COMPLEXE LIQUIDE .....	128
1.	<i>Conditions expérimentales.....</i>	128
2.	<i>Observation par MET .....</i>	128
IV.	MILIEU COMPLEXE VAPEUR .....	131
1.	<i>Conditions expérimentales.....</i>	131
2.	<i>Observation de la corrosion généralisée à la surface de l'éprouvette .....</i>	131
3.	<i>Observation par MET d'une fissure de CSC en milieu complexe vapeur.....</i>	136
V.	MILIEU PRIMAIRE.....	144
1.	<i>Observation par microscopie optique et par MEB d'une fissure.....</i>	144
2.	<i>Observation d'une fissure de CSC .....</i>	145
	DISCUSSION .....	153
<b>DISCUSSION FINALE .....</b>		<b>155</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>		<b>160</b>
<b>ANNEXE A: OBSERVATION D'UNE FISSURE DE FATIGUE.....</b>		<b>171</b>
<b>ANNEXE B: PRESENTATION DE LA SOUTENANCE DE THESE .....</b>		<b>174</b>

## Introduction

Les interactions corrosion-déformation peuvent conduire à la rupture prématurée de matériaux de structure et posent le problème de la tenue en service de nombreuses installations industrielles. La corrosion sous contrainte (CSC) provoque dans certains cas la fissuration des composants. Dans les réacteurs à eau sous pression, la CSC se manifeste notamment au niveau des tubes de générateurs de vapeur du côté primaire et secondaire. Lorsqu'un tube est fissuré, il est isolé du circuit par la mise en place d'un bouchon qui stoppe la circulation du fluide et évite donc la dispersion des particules radioactives dans le circuit secondaire. Lorsque les tubes sont bouchés, le rendement de production du générateur de vapeur diminue, ce qui implique à terme leur remplacement.

Entre 1970 et 1984, l'alliage 600 (NC15Fe) a été utilisé pour fabriquer les tubes de générateur de vapeur des réacteurs nucléaires à eau sous pression. Or au début des années 70, celui-ci s'est révélé très sensible à la corrosion sous contrainte. Il a donc été remplacé à partir de 1990, par l'alliage 690 (NC30Fe) plus riche en chrome et réputé insensible. Le premier objectif de ce travail est de contribuer à la compréhension de l'effet de la teneur en chrome sur la tenue à la CSC d'alliage base nickel en milieu primaire ; d'une part pour expliquer le bon comportement de l'alliage 690 et d'autre part pour déterminer une teneur en chrome limite à partir de laquelle l'alliage a un comportement satisfaisant en corrosion sous contrainte dans le milieu primaire.

Dans les réacteurs à eau sous pression du côté secondaire, les sites de fissuration sont localisés dans des zones où la composition chimique du milieu est difficile à déterminer. Des milieux modèles, dont la composition chimique encadre celle mal connue du milieu réel sont utilisés en laboratoire. Ainsi, l'objectif de ces travaux consiste à examiner par MET des fissures de corrosion sous contrainte (CSC) générées dans les différents milieux de laboratoire (primaire, sulfate, complexe et soude). Le but ultime étant d'observer et de trouver une signature spécifique des différents milieux au niveau des fissures de CSC.

La préparation de lames minces en section transverse est depuis quelques années une technique classique. Cette étude demande un degré supplémentaire de précision, en effet il s'agit de localiser la zone transparente et observable au niveau de fissures et de fonds de fissures de CSC. La première étape de ce travail consiste donc à la mise au point d'une procédure expérimentale de préparation des lames minces dans ces zones préalablement définies. L'aspect expérimental de cette étude repose sur la microscopie électronique en transmission que ce soit d'un point de vue des observations ou des analyses. L'exploitation des images ou des clichés de diffraction permettra de caractériser et d'identifier des phases (précipités, oxydes...). Les systèmes d'analyses qui équipent le microscope utilisé (perte d'énergie et microanalyse EDX) permettent la détermination de la concentration en éléments métalliques et leurs répartitions spatiales.

Le manuscrit débutera par le rappel du contexte industriel. Le premier chapitre, consacré à l'étude bibliographique, présente tout d'abord la nature des couches de corrosion formées dans l'eau à haute température, ainsi que les paramètres influençant celle-ci. Une seconde partie traite de la corrosion sous contrainte des alliages base nickel. Dans cette partie, les travaux publiés en matière d'observation des fissures par microscopie électronique en transmission seront exposés, ainsi que les modifications microstructurales caractéristiques des différents mécanismes de corrosion sous contrainte proposés et enfin les paramètres influençant la CSC des alliages à base de nickel en milieu primaire.

Le second chapitre présente différentes techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail. Une attention particulière sera portée sur la méthode de préparation des lames minces en fond de fissure. Cette partie aborde aussi les caractéristiques des alliages base nickel étudiés. Ces alliages appartiennent à deux familles : un tube industriel et des alliages modèles. Les alliages modèles ont un rapport nickel sur chrome qui varie et une teneur en fer constante.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats expérimentaux obtenus sur la corrosion généralisée et sur la CSC des alliages modèles en milieu primaire. Cette partie permettra d'une part, de vérifier l'influence de la teneur en chrome sur les mécanismes de corrosion (CSC et généralisée), d'autre part, de mettre en avant le rôle important de l'état de surface et de la contrainte.

Le quatrième chapitre porte sur la caractérisation par microscopie électronique en transmission de fissures de corrosion sous contrainte obtenues sur le tube industriel dans les différents milieux (primaire, soude, sulfate, complexe liquide, complexe vapeur). Ces résultats seront utilisés pour définir la signature spécifique des différents milieux.



## Contexte industriel

### I. Fonctionnement d'un réacteur à eau sous pression

La France utilise comme réacteur nucléaire, les réacteurs à eau sous pression (REP). Il existe 58 tranches en fonctionnement en France. Une description synthétique du principe de fonctionnement d'un REP et des trois échangeurs en série est présentée au cours de cette partie.

#### 1. Circuit primaire

Au niveau de la cuve du réacteur, les réactions nucléaires ont lieu au sein du combustible et échauffent l'eau du circuit primaire. L'eau dans le circuit primaire est maintenue à l'état liquide à une pression de 155 bars et à une température de 328°C à la sortie de la cuve. L'eau passe alors dans une boucle où elle rencontre tout d'abord le pressuriseur destiné à éviter l'ébullition qui contrôle la pression dans le circuit primaire. Puis, elle traverse le générateur de vapeur à l'intérieur de tubes, où elle échange sa chaleur avec le circuit secondaire. Enfin, elle est réinjectée dans la cuve du réacteur par la pompe primaire.

#### 2. Circuit secondaire

L'eau du circuit secondaire qui circule à l'extérieur des tubes, est chauffée au niveau du générateur de vapeur. L'ébullition se fait à pression constante mais elle baisse au niveau de la turbine et du condenseur. La vapeur se détend dans la turbine et l'énergie mécanique libérée dans un groupe turbo-alternateur produit de l'électricité. Dans le condenseur, la pression baisse dans le condenseur où le milieu repasse à l'état liquide. Puis, l'eau circule dans la pompe d'extraction avant de retourner dans le générateur de vapeur.

#### 3. Circuit de refroidissement

L'eau du circuit de refroidissement alimente le condenseur (qui permet de condenser la vapeur). L'eau de ce circuit provient des rivières ou de la mer. Les tours réfrigérantes servent à refroidir l'eau de ce circuit : la vapeur en s'élevant dans le courant d'air de la tour se refroidit et se condense. Elle retombe alors et retourne vers la pompe de circulation.

### II. Le générateur de vapeur (GV)

Le générateur de vapeur a pour fonction principale l'échange thermique entre le circuit primaire et le circuit secondaire (surface d'échange des tubes : 6820 m<sup>2</sup>). Le générateur de vapeur a la forme approximative d'un cylindre d'environ 22 m de haut et de 5 m de diamètre (**Figure I.1**). L'eau du circuit primaire circule à l'intérieur des 5342 tubes composant le GV (centrale de 1300MW).

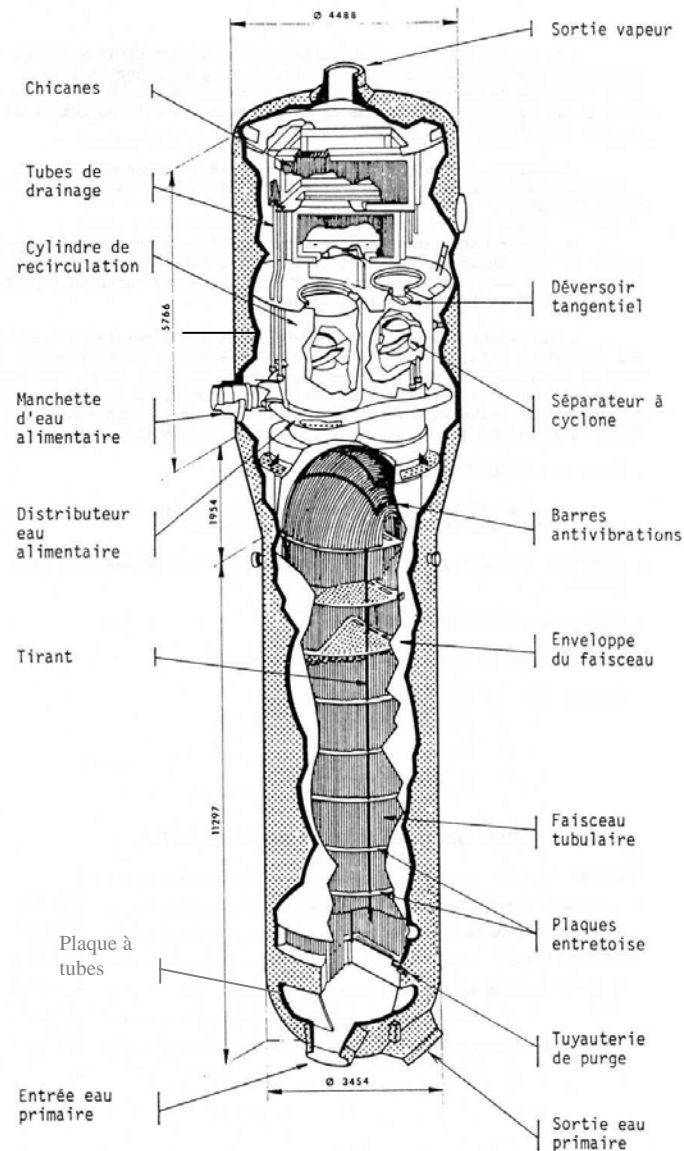


Figure I.1: Schéma d'un générateur de vapeur (GV51-1300MW) [EDF77].

Le générateur de vapeur est constitué d'un faisceau de tubes. Le matériau utilisé pour la fabrication des tubes a évolué au cours des années. Les premiers tubes de générateurs de vapeur ont été construits en acier inoxydable austénitique (18Cr10Ni), mais celui-ci s'est rapidement montré sensible à la CSC du côté secondaire. Puis, l'alliage 600 (NC15Fe) a été utilisé à partir de 1970, il est lui aussi affecté par plusieurs types de dégradations : corrosion généralisée, usure, piqûration, CSC du côté primaire et secondaire. Enfin, il a été remplacé en 1990 par l'alliage 690 (NC30Fe) en France et par l'alliage 800 en Allemagne. Les tubes sont fixés par dudgeonnage à la plaque à tubes (PT) qui est percée (Figure I.2). Le dudgeonnage consiste à élargir le diamètre des tubes pour coller la paroi du tube à l'alésage de la PT. Les premiers procédés de dudgeonnage entraînaient de fortes contraintes résiduelles dans les tubes, ce qui est très favorable pour la CSC. Pour diminuer ces contraintes côté externe, un dudgeonnage amélioré mécaniquement et cylindrique est réalisé aujourd'hui. Cette opération consiste à produire une petite déformation diamétrale de la zone de transition de dudgeonnage. Pour maintenir l'écartement des tubes sur la hauteur du GV, des plaques entretoises à trous circulaires ou à trous brochés sont utilisées. Entre la plaque à tubes et la première plaque entretoise, il y a une plaque de répartition de débit et une enveloppe de faisceau tubulaire qui permettent le passage forcé de l'eau du circuit secondaire à travers tout le GV. Dans la partie haute du générateur de vapeur, un sécheur de vapeur élimine l'humidité.

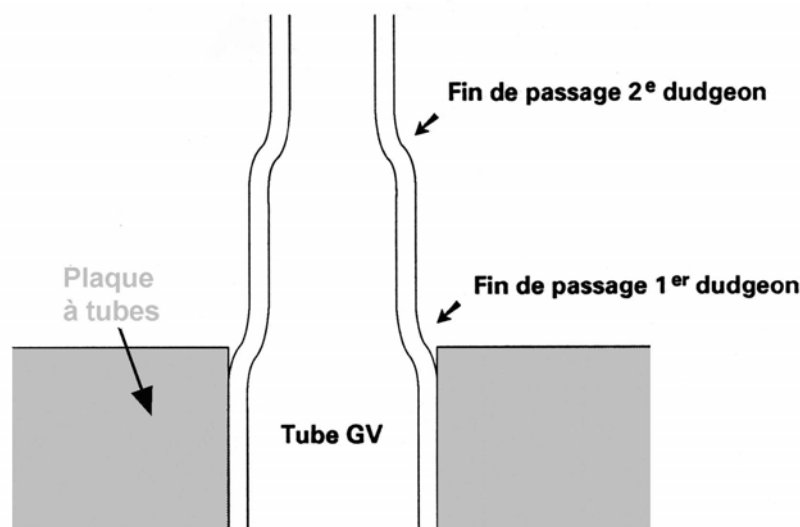


Figure I.2 : Schéma illustrant le dudgeonnage des tubes GV dans la plaque à tubes.

### III. Milieu primaire et secondaire

#### 1. Le milieu primaire

Le milieu primaire est constitué d'eau déminéralisée et désoxygénée. La température est comprise entre 293°C et 328°C, à une pression de 155 bars (**Tableau I.1**). Le pH optimum est légèrement alcalin. Afin de contrôler la réaction neutronique, l'acide borique est utilisé (acide faible) car il a une section de capture des neutrons importante et une solubilité élevée. De plus, il est stable physiquement et chimiquement.

Générateur de vapeur 1300 MW	Primaire	Secondaire
Température d'entrée	293°C	230°C
Température de sortie	328°C	287°C
Pression	155 bars	71 bars
Débit	16500 t/h	1940 t/h

Tableau I.1: Caractéristique du milieu à l'entrée et à la sortie d'un G.V 1300 MW.

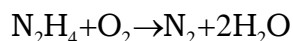
On ajoute aussi de la lithine pour neutraliser l'acide borique et se mettre en milieu légèrement alcalin. La chimie du milieu primaire varie au cours du cycle de combustible :

- en début de cycle, le pH est un peu plus faible que 6,9 pour ne pas dépasser 2,2 mg/kg de Li,
- en milieu de cycle, le pH varie de 7 à 7,2.
- en fin de cycle, le pH croît, par contre le lithium est maintenu à 0,7 mg/kg.

Afin d'éliminer les espèces oxydantes produites par la radiolyse de l'eau, de l'hydrogène est également dissous dans le circuit, entre 25 et 50 ml.kg<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O.

## 2. Le milieu secondaire

Le liquide caloporteur du circuit secondaire est constitué d'eau déminéralisée, ce qui limite les polluants. Le conditionnement chimique du circuit secondaire est basé sur l'utilisation de réactifs alcalins volatils. Le but de ces ajouts est premièrement de se placer au pH où l'on a le minimum de corrosion du circuit eau-vapeur. De plus, ces produits de conditionnement ne doivent pas se concentrer sous l'effet de l'ébullition. De l'hydrazine est ajouté afin de permettre de dégazer l'oxygène et d'avoir un milieu réducteur où le fer est à l'état  $\text{Fe}^{2+}$  et le cuivre est à l'état non oxydé :



Les produits de conditionnement utilisés sont soit l'ammoniaque ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), soit la morpholine ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$ ), selon la présence ou non d'alliages cuivreux dans le circuit secondaire :

- en présence d'alliages cuivreux, la morpholine est utilisée, le  $\text{pH}_{25^\circ\text{C}}$  du circuit est de 9.2, la concentration en hydrazine n'est pas trop élevée (5 à  $10\mu\text{g/kg}$ ), pour ne pas générer d'ammoniaque,
- en l'absence d'alliage cuivreux, l'ammoniaque est utilisée (le  $\text{pH}_{25^\circ\text{C}}$  du circuit est alors 9.7) ou la morpholine (le  $\text{pH}_{25^\circ\text{C}}$  du circuit étant alors entre 9,4 et 9,7). Les oxydes générés sont ainsi diminués et ce qui limite les risques de corrosion érosion des aciers faiblement alliés. La concentration en hydrazine est alors de 5 à  $100\mu\text{g/kg}$  (en moyenne  $50\mu\text{g/kg}$ ).

Le milieu secondaire contient aussi des polluants qui peuvent être classer en trois catégories :

- les espèces volatiles :  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,
- les précipités :  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , silicates de Mg ou Ca, sulfates de Mg ou de Ca, carbonates,
- les espèces solubles :  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , acétates de Na, silicates de K, borate de Na.

Ces polluants peuvent avoir des origines aussi bien internes qu'externes. Les polluants d'origines internes peuvent provenir des produits de corrosion et des résines. Ceux d'origines externes proviennent de l'eau de refroidissement (circuit de refroidissement). Ces pollutions se déposent dans les interstices plaques entretoises-tubes et sur la plaque à tubes. Au niveau de la plaque à tubes, les boues proviennent majoritairement de la précipitation et de la déposition des particules d'oxydes et du fer ferreux soluble. Le fer précipite sous forme de magnétite. Les particules de fer résultent de la corrosion des aciers du circuit secondaire.

## 3. Problème de corrosion au niveau des générateurs de vapeur

### 3.1 Le milieu primaire

Le matériau principalement concerné est un alliage de nickel, l'alliage 600 (73-75% Ni, 14-17 % Cr, 6-10 % Fe), qui a servi à la fabrication de nombreuses pièces des circuits primaire et secondaire et ce, malgré la mise en évidence en laboratoire, dès 1959 [2], de la sensibilité de ce matériau à la CSC dans l'eau à haute température. Dans les années 80, les premiers cas de fissuration par corrosion sous contrainte en surface interne des tubes en alliage 600 (coté primaire) apparaissent sur le parc nucléaire français (1980 à Fessenheim). De nos jours, la sensibilité à la corrosion sous contrainte est devenue un problème touchant pratiquement tout le parc nucléaire mondial.

Lorsque les tubes sont fissurés, ceux-ci sont bouchés, ce qui diminue la puissance du GV. En effet, pour des raisons de sûreté nucléaire, une barrière étanche doit être maintenue entre les milieux primaire et secondaire.

Les zones fortement sollicitées (transitions de dudgeonnage, cintres de petits rayons de courbure) sont les premières zones touchées après quelques dizaines de milliers d'heures de fonctionnement (**Figure I.3**). La fissuration due à la CSC dans la zone de transition de dudgeonnage représente la majorité des problèmes rencontrés en centrale. Pour réduire ce problème, le procédé de dudgeonnage a été amélioré, afin de réduire les contraintes longitudinales. Un traitement thermique de détensionnement à 700°C sous vide est aussi pratiqué à partir du début des années 80. Pour les tubes installés avant 1979, un détensionnement par grenaillage de précontrainte a été réalisé en 1985.

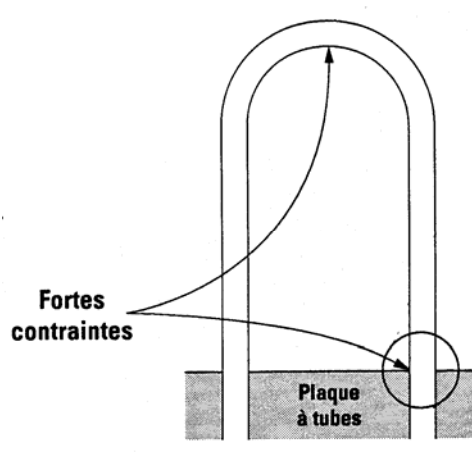


Figure I.3: Schéma montrant les zones des tubes fortement sollicitées

Depuis 1990, un nouveau matériau pour les tubes de générateur de vapeur est utilisé, l'alliage 690 (60% Ni, 30% Cr, 10% Fe). Ce matériau a été choisi en raison de sa grande résistance à la CSC en milieu primaire. L'Allemagne quant à elle a préféré utiliser l'alliage 800, qui a une base fer avec 30 à 35% de nickel et 19 à 23% de chrome.

### 3.2 Les milieux secondaires : confinés

L'espacement PT/tube et plaque entretoise/tube conduit à l'existence de zones confinées. Le milieu diffère donc du milieu secondaire nominal à cause du phénomène de séquestration. C'est à dire la précipitation ou la concentration d'espèces dans un milieu confiné. Ce phénomène est favorisé par le flux thermique existant entre le circuit primaire et secondaire (différence de température). Lorsque les interstices s'encrassent, il y a un mauvais renouvellement de l'eau, ce qui entraîne une surchauffe locale et une surconcentration locale.

Les espèces chimiques et les dépôts dans les zones confinées varient beaucoup d'une tranche à une autre. De plus, ces milieux sont mal connus et contiennent un grand nombre de constituants. Il a donc été nécessaire de fabriquer des milieux types en laboratoire pour reproduire la corrosion sous contrainte en milieu secondaire.

L'extraction de tubes de générateur de vapeur a permis d'observer les zones où se produisaient la corrosion dans le milieu secondaire. Celle-ci se produit dans des milieux confinés (**Figure I. 4**) :

- au niveau de la plaque à tube,
- dans la zone des boues,
- au niveau de la plaque entretoise.

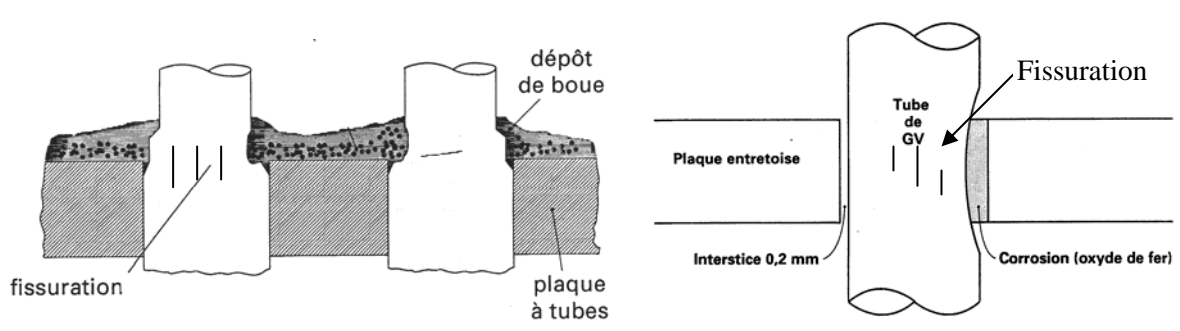


Figure I. 4 : Fissuration au niveau de la plaque à tubes et de la plaque d'entretoise.

On peut distinguer deux principaux modes d'endommagements des tubes :

- la corrosion intergranulaire généralisée, (IGA pour la dénomination anglaise Inter Granular Attack), tous les joints de grains du matériau sont attaqués sans direction privilégiée. L'IGA se développe dans l'épaisseur du tube de façon uniforme (généralement au niveau de la plaque à tube),

- la corrosion sous contrainte intergranulaire (IGSCC : Inter Granular Stress Corrosion Cracking) : la fissuration sous contrainte apparaît en présence de polluants et avec l'action d'une contrainte.

On peut distinguer 5 grandes familles de milieux secondaires :

- les sulfates acides,
- caustique (considéré comme l'un des plus dangereux),
- complexe (aluminosilicates + organiques),
- un des milieux précédents avec du Plomb.

## Chapitre I : Revue bibliographique

L'objectif de ce chapitre est de faire un point sur la CSC des alliages base nickel en milieux aqueux à haute température et sur l'observation en microscopie électronique en transmission (MET) des fissures de CSC. Tout d'abord, il est nécessaire de rappeler la nature et la structure des couches d'oxydes formées sur les surfaces libres et les effets de divers paramètres. Lors des chapitres de résultats, ces données serviront à la compréhension de l'évolution du milieu dans les fissures de CSC. Cette partie se terminera par la présentation des modèles de milieux confinés afin d'effectuer la transition avec la CSC. Dans une deuxième partie, les observations menées par MET sur les fissures de CSC en milieu primaire ou en milieu secondaire seront évoquées. Enfin, la dernière partie de ce chapitre abordera les différents mécanismes proposés pour expliquer la CSC.

### I. Etude bibliographique de la corrosion généralisée à haute température en milieu aqueux des alliages base nickel

#### 1. Structure des oxydes formés

La description des couches d'oxydes formées dans l'eau à haute température sur les alliages base nickel a évolué depuis quelques années. Pour les alliages 600 et 690, N.S. MACINTYRE décrit une couche d'oxyde duplex avec une couche externe poreuse et discontinue, une couche interne adhérente et compacte [MAC78, MAC79]. D'après J. ROBERTSON, la couche interne croît par la diffusion de molécules d'eau dans les nanopores de l'oxyde. Les atomes métalliques de la couche externe proviennent d'ions métalliques ayant diffusé le long des joints de grains de la couche interne [ROB91]. S. GARDEY observe par MEB sur les alliages 600 et 690 oxydés dans une boucle à recirculation, une couche duplex : une couche externe formée de cristallites éparses ou de paillettes, une couche interne formée d'un film continu à l'échelle du MEB.

F. CARRETTE observe par MET sur les alliages 600 et 690 oxydés dans une boucle à recirculation avec des résines échangeuses d'ions (BOREAL), une couche duplex d'oxyde : une couche interne (film), une couche externe discontinue et formée de cristallites et de filaments [CAR03]. Une zone appauvrie en chrome (au profit du nickel) dans le métal sous-jacent est observée.

J. PANTER observe par MET sur des alliages 600 et 690 corrodés en autoclave statique, une structure de l'oxyde en triple couche, avec une couche interne d'oxyde riche en chrome continue et fine (quelques nanomètres d'épaisseur), une couche externe formée de petites cristallites de type spinelle et de formule générale  $(\text{Ni,Fe})(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_4$  et une couche de grosses cristallites réparties de façon éparses de type spinelle et de formule générale  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  [PAN02]. Il observe aussi la présence d'une couche appauvrie en chrome dans le métal sous-jacent (**Figure I.5**).

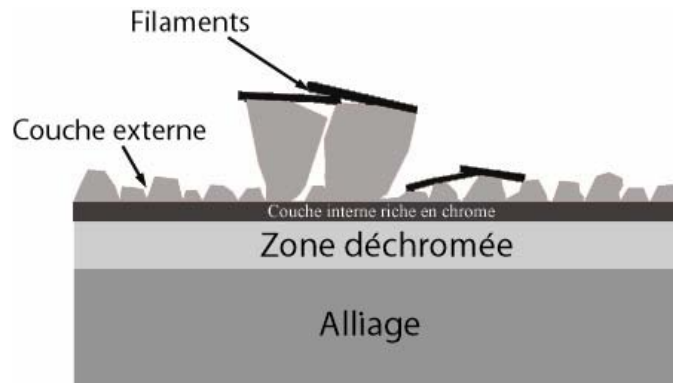


Figure I.5 : Schéma des couches d'oxydes formées sur les alliages base nickel dans l'eau à haute température d'après J. PANTER [PAN02].

A. MACHET observe par XPS sur les alliages 600 et 690 corrodés dans un micro-autoclave, une couche d'oxyde duplex avec une couche interne d'oxyde de chrome et une couche externe composée de deux types de cristaux, différenciés par leur taille et leur composition chimique (**Figure I.6**) [MAC04]. Le caractère cristallin de la couche interne a été mis en évidence. La couche externe résulte à la fois de la saturation du milieu (cations en solution Ni, Fe,...) et du matériau sous-jacent. Cette étude a aussi permis d'observer les premiers stades d'oxydation, la première étape consisterait à la formation d'une couche continue d'oxyde de chrome en quelques secondes avec une dissolution du nickel dans la solution pour l'alliage 600. Une couche d'hydroxyde de chrome est alors observée à la surface de la couche interne, la croissance de la couche interne étant momentanément bloquée (5 minutes). Puis, il y a reprise de la croissance, en effet la couche d'hydroxyde de chrome est deshydroxydée au profit de la couche interne.

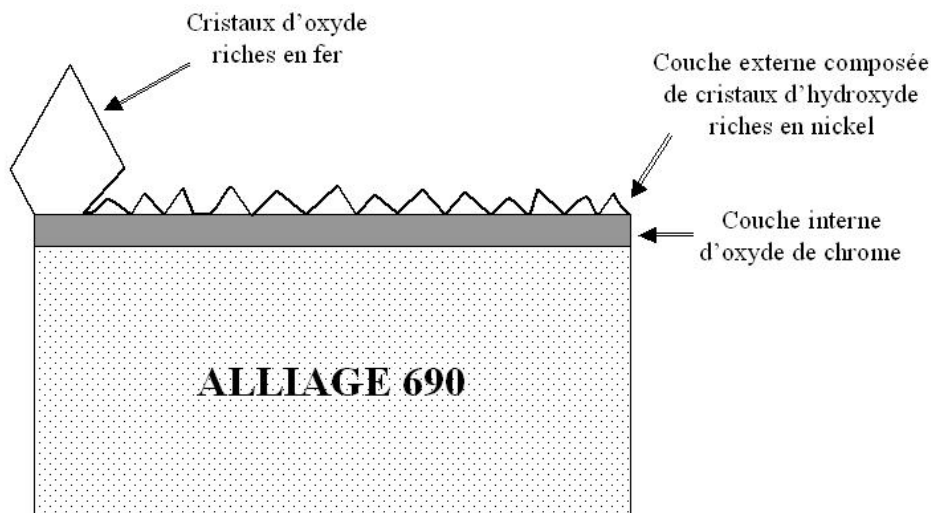


Figure I.6 : Schéma des couches d'oxydes formées sur les alliages base nickel dans l'eau à haute température d'après A. MACHET [MAC04].

A. MACHET ne mentionne pas l'existence d'une couche appauvrie en chrome sous la couche d'oxyde interne dans le métal sous-jacent, mais son existence a été plusieurs fois observée [CAR02, PAN02]. Cette couche peut avoir des teneurs en chrome très faibles (au profit du nickel). D'après les analyses, la teneur en fer n'est pas modifiée dans cette couche. D'après D. LANDOLT, l'existence de cette couche s'explique par l'oxydation préférentielle du chrome, qui ségrège en surface [LAN90]. En fait, le chrome est l'élément des alliages 600 et 690 qui a la plus grande affinité avec l'oxygène, il s'oxyde donc préférentiellement [BOU93].



Cependant, les coefficients de diffusion du chrome ne permettent pas de rendre compte de l'existence et de l'épaisseur de cette couche, deux hypothèses ont alors été émises pour expliquer cette augmentation du coefficient de diffusion à basse température [PIC67] : les dislocations sont des courts-circuits de diffusion, les lacunes accélèrent la diffusion. En ce qui concerne la première hypothèse, F. CARRETTE a observé une couche superficielle très perturbée avec une forte densité de dislocations, qui constituent pour elle des courts-circuits de diffusion [CAR03]. Or, J. PANTER n'a pas observé cette couche à la surface des alliages qu'il a étudié. Il semble donc que cette raison à elle seule ne puisse expliquer cette augmentation de vitesse de diffusion [PAN03].

Enfin des études montrent que l'alliage 600 est sensible à la pénétration d'oxygène aux joints de grains [PAN03,CAR03]. J. PANTER semble avoir observé une pénétration de plusieurs micromètres au niveau d'une jonction triple sur un alliage 600 exposé en milieu primaire. F. CARRETTE a observé une pénétration d'oxygène aux joints de grains de la couche perturbée sur quelques centaines de nanomètres.

## **2. Paramètres influençant la corrosion généralisée des alliages base nickel.**

### **2.1 Température**

En augmentant la température de 325°C à 350°C dans une boucle à recirculation, S. GARDEY a trouvé des vitesses de corrosion décroissantes pour les alliages 600 et 690 [GAR98]. Il attribue cet effet à une modification de la nature et de la composition chimique de la couche d'oxyde formée. L'augmentation de la température provoque l'apparition de cristallites en forme de paillettes au dépend des cristallites de forme tétraédrique ou octaédrique. Par contre, Z. SZKLARSKA-SMIALOWSKA a effectué des essais entre 25°C et 350°C, lorsque la température augmente l'épaisseur de la couche augmente [SZK90].

### **2.2 Effet du milieu**

Plusieurs paramètres jouent un rôle sur la corrosion généralisée des alliages base nickel : le pH, la teneur en hydrogène, en oxygène, en bore/lithium, la vitesse du fluide et la concentration en ions métalliques dans le milieu.

L'effet du pH est controversé dans la littérature. La teneur en chrome de la couche interne diminue quand le pH de la solution augmente, contrebalancée par l'augmentation de la teneur en nickel [SEO80, MON00 MON03]. Des essais obtenus dans un milieu primaire pur (boucle avec des résines échangeuses d'ions) mettent en évidence que le relâchement diminue avec l'augmentation du pH [CAR03].

L'effet de la pression partielle d'hydrogène sur l'alliage 600 a été étudié par C. SOUSTELLE [SOU99]. L'épaisseur de la couche d'oxyde compacte et de la couche déchromée sous-jacente passe par un maximum pour une pression partielle d'hydrogène de 0,3 bars. Le potentiel est alors proche de l'équilibre Ni/NiO. Par contre, les couches d'oxydes ne sont pratiquement pas modifiées pour l'alliage 690.

L'effet du bore a été étudié par F. CARRETTE, les résultats montrent qu'à pH constant, le relâchement augmente avec la teneur en bore jusqu'à une teneur seuil de 200 ppm de bore à 325°C et pour un pH de 7,3.

N.S. MACINTYRE a étudié l'influence de l'oxygène dissout. La solubilité des ions augmente quand la teneur en oxygène du milieu augmente.

La vitesse du fluide agit seulement sur la morphologie des oxydes formés et principalement sur les filaments [CAR03]. La présence de filaments dans la couche externe est observée en régime dynamique et en régime statique. En régime dynamique, la couche d'oxyde apparaît globalement appauvrie en fer.

De plus, l'existence de la couche externe pour l'alliage 600 peut être reliée aux teneurs en cations de fer et de nickel présents dans la solution. Plus le milieu est saturé, plus la couche externe est importante.

### 2.3 Composition chimique de l'alliage

Le facteur le plus important dans l'influence de la composition chimique sur la résistance à la CSC est la teneur en chrome. En effet, celui-ci a un effet bénéfique. A partir d'une certaine teneur critique en chrome (environ 12 à 13%), les alliages sont dits inoxydables. Cette teneur critique peut être reliée à l'apparition d'une couche interne d'oxyde riche en chrome et protectrice. De nombreuses études [CAM85, GUI96, CAR03] montrent le meilleur comportement de l'alliage 690 (30% Cr) par rapport à l'alliage 600 (15% Cr). L'alliage 690 développe une couche d'oxyde moins épaisse que l'alliage 600 pour un même temps d'oxydation. D'après P. MOULIN, la teneur critique en chrome peut être variable, elle dépendrait aussi des phénomènes diffusionnels dans la matrice et dans la couche d'oxyde [MOU80].

### 2.4 Etat de surface et déformation

Il existe beaucoup de données sur l'influence d'un écrouissage superficiel, mais très peu concernant l'influence d'une déformation préalable sur l'oxydation. Dans la suite de ce paragraphe, l'effet de l'écrouissage et de la déformation seront abordés. L'écrouissage d'une surface induit une densité élevée de dislocations et de défauts ponctuels. De plus, une couche à petits grains en surface peut être observée pour les alliages fortement écrouis [CAR03, PAN03]. Des essais en boucle effectués à 330°C en milieu primaire sur l'alliage 600 permettent de relier les pertes de métal à l'écrouissage du matériau. Plus la surface est écrouie, plus la perte de métal est importante [NOE86, GAR98, CAR03]. Le même effet néfaste de l'écrouissage a été démontré pour l'alliage 690 [GUI96]. La densité de la couche externe semble pouvoir être reliée à l'état de surface du matériau et surtout à l'écrouissage. Plus la surface est écrouie, plus la couche externe est dense.

### 2.5 Orientation cristallographique

Plusieurs études mettent en évidence l'influence de l'orientation cristallographique du substrat sur la cinétique de croissance des oxydes. Ces études ont été faites sur des alliages 600 électropolis [GAR98], S. GARDEY a mis en évidence que l'orientation cristallographique jouait un rôle sur la densité et la taille des cristallites. P. MIGUET a cherché à trouver s'il existait une relation simple entre des différences de cinétique de corrosion et des différences d'orientation [MIG98]. Il apparaît que pour des orientations proches de celles des plans denses {111} et {001}, la corrosion est faible. Par contre, la corrosion est favorisée pour les orientations proches de la famille de plans {110}.

### 3. Les phénomènes de corrosion dans les zones confinées

Le milieu dans une fissure est confiné dans un très faible volume dont l'une au moins des dimensions est faible par rapport aux dimensions de la surface affectée par la corrosion. Pour la CSC, le milieu constitue une couche de très faible épaisseur emprisonnée entre deux parois métalliques. La géométrie d'un tel système est compliquée car les fissures de CSC sont souvent ramifiées. En première approximation, l'épaisseur du milieu diminue de l'embouchure vers le fond. Les modèles qui existent simplifient au maximum la géométrie de ces systèmes. Ces modèles simplifiés constituent une étape nécessaire avant d'aborder l'étude du comportement de fissures de CSC [LEE81, TUR83].

L'évolution de la composition du milieu au sein d'une fissure conduit à une composition chimique très différente de celle du milieu extérieur [TUR90]. En effet, le confinement gêne les échanges avec l'extérieur. Sa composition est due principalement à la corrosion, consommation de réactifs et libération de produits. Vers le fond de fissure, lorsque l'épaisseur du milieu est très faible, le couplage galvanique intérieur-extérieur n'intervient presque plus. La cinétique de corrosion dans la fissure peut être alors contrôlée par les phénomènes de diffusion ou de piles de corrosion internes. Elle n'est pas homogène car elle peut faire intervenir de la diffusion dans le mécanisme de corrosion.

De plus, des phénomènes de convection peuvent exister provenant par exemple de la formation de bulles d'hydrogène provoquées par la corrosion ou bien encore dû au pompage provoqué par la variation cyclique de l'ouverture d'une fissure de fatigue. Tous ces paramètres sont interdépendants dans une fissure réelle de CSC, l'influence de chacun d'entre eux ne peut être isolée par des expériences de CSC classique.

Il n'est donc pas évident de connaître comment va évoluer le milieu dans une fissure de corrosion sous contrainte. Par contre, il est possible de dire à partir des effets paramétriques observés à la surface, comment devrait évoluer les couches d'oxydes dans la fissure si on modifie un paramètre. Il convient de rester prudent sur l'analyse des résultats de cette étude bibliographique. En effet, il est probable que dans une fissure de CSC plusieurs paramètres changent simultanément.

Le **Tableau I.2** présente l'évolution des différents paramètres dans la fissure du fait du confinement du milieu. Il apparaît que la teneur en chrome dans les couches d'oxydes a tendance à diminuer à cause de l'augmentation de la teneur en hydrogène. De plus l'augmentation de la concentration en hydrogène a pour incidence de former des couches d'oxydes plus épaisses. La présence de contrainte a pour effet d'augmenter le relâchement des ions métalliques dans la solution.

	Incidence du confinement	Conséquence sur la corrosion
pH	La concentration en $H^+$ peut augmenter (diminution du pH) à cause de l'hydrolyse des cations dissous.	La couche interne est moins riche en chrome dans certaine gamme de pH.
Hydrogène	En cas d'augmentation de la concentration en hydrogène par la réduction de l'eau par exemple	L'épaisseur de la couche d'oxydes et de la couche déchromée diminue. Pas d'effet pour l'alliage 690
Teneur en bore/lithium	?	
Teneur en oxygène	?	En cas d'augmentation de la teneur en oxygène, l'épaisseur du film augmente mais la teneur en chrome globale du film diminue. Effet inverse si il y a diminution
Plasticité	Les fissures sont sous contrainte	Le relâchement dans la solution d'ions métalliques augmente

Tableau I.2 : Evolution de la structure et de la morphologie des couches d'oxydes en fonction de différents paramètres.

## II. La corrosion sous contrainte des tubes de générateurs de vapeur

### 1. L'observation des fissures de corrosion sous contrainte en MET

Une recherche bibliographique non exhaustive montre que l'observation de fissures en MET a fait l'objet de publications à partir des années 70 sur les fissures de fatigue. J.C. GROSSKREUTZ a étudié la structure des dislocations au niveau d'une fissure de fatigue [GRO72]. Dans les années 80, J.A HORTON a étudié l'interaction d'un fond de fissure avec des cavités sur un acier inoxydable 316 irradié aux ions. La fissure observée est produite par traction in situ dans le microscope [HOR81]. W. VOGEL a étudié l'arrangement des dislocations en tête d'une fissure de fatigue sur un alliage Al-Zn-Mg. Mais, ils n'ont pas observé la fissure en elle-même [VOG82 a et b]. Par la suite, de nombreuses publications font état d'observations de fissures produites in-situ au MET. D.S. SHIH a observé des fissures obtenues in situ sous atmosphère d'hydrogène dans le titane  $\alpha$  [SHI88]. Depuis, plusieurs travaux sur les observations de fissures obtenues in situ dans le titane ou ses alliages ont été publiés [TOY96, GAO97, TAN02].

Pour le nickel et ses alliages, R. MOLINS et E. ANDRIEU ont observé les oxydes formés à l'intérieur de fissures sur de l'alliage 718 [AND92]. Pour les alliages 600 et 690, les observations ont toutes été réalisées par L. THOMAS et S. BRUEMMER du Pacific Northwest National Laboratory [THO00, THO01]. Ils ont aussi étudié des fissures de CSC en milieu primaire sur des aciers inoxydables [THO99]. Les résultats qu'ils ont obtenus seront détaillés par la suite.

### 1.1 Observation des fissures en MET : les artefacts

L. THOMAS et S. BRUEMMER [THO01b] ont observé de nombreuses fissures de CSC dans les alliages 600 et 690. Ils ont remarqué plusieurs artefacts pendant leurs observations. Le plus important des artefacts est la formation d'un oxyde NiO en surface de la lame au cours des observations. Pour éviter ce problème, ils préconisent de limiter le temps d'exposition au faisceau d'électrons et d'éviter de trop condenser celui-ci. Le deuxième artefact est la formation de surfaces courbes autour des fissures, qui apparaît dans l'étape d'amincissement ionique. Le matériau contenu dans les fissures s'abrase plus rapidement que l'alliage. L'alliage au bord de la fissure est donc exposé plus longtemps au faisceau d'ions et avec un angle plus important. Il est important de signaler que les auteurs ont plusieurs fois signalé que les analyses des fonds de fissures étaient très délicates, car cette zone est très déformée et qu'il n'est pas possible d'écarter la présence éventuelle de contraintes résiduelles.

### 1.2 Observations des fissures de CSC dans les aciers inoxydables

- Corrosion sous contrainte assistée par l'irradiation de composants du cœur d'un réacteur à eau sous pression.

Les échantillons observés proviennent de deux vis en 316SS de Tihange [THO99]. Une vis a été exposée au milieu primaire l'une à 300°C, l'autre à 343°C et elles ont été irradiées. Loin du fond de fissure, la structure des oxydes dans la fissure de corrosion sous contrainte est constituée (**Figure I.7**) d'une fine couche interne poreuse (100 à 200 nm d'épaisseur). L'oxyde est de type spinelle riche en chrome et en fer. La couche externe est de la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), cet oxyde contient des cavités induites par l'irradiation. Il est important de noter qu'une ségrégation de soufre et de nickel existe au niveau de l'interface métal/oxyde.

Dans les environs du fond de fissure, ils observent (**Figure I.7**) : une fine couche d'oxyde de type spinelle riche en chrome et en fer (nanocristalline), des macles interceptent la fissure, ce qui provoque l'apparition de marches au niveau de l'interface métal/oxyde. Une oxydation est observée à leurs intersections. Une ségrégation de S et des cavités de 2 à 5 nm sont présentes au niveau du fond de fissure.

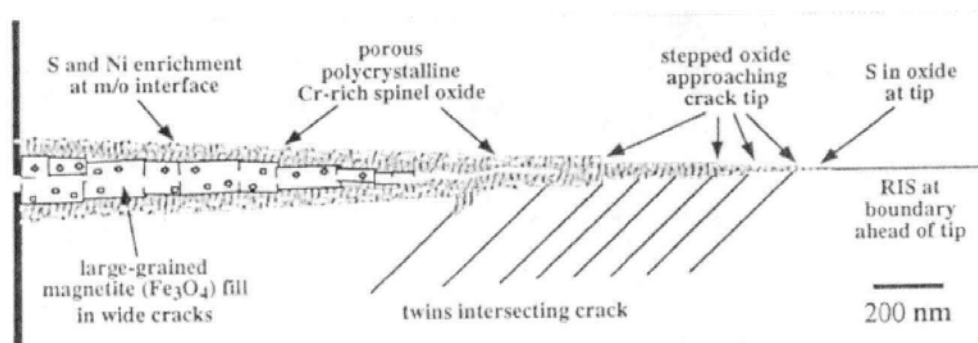


Figure I.7 : Schéma modélisant une fissure de CSC dans le 316 [THO99].

Les auteurs concluent que le mécanisme de propagation de corrosion sous contrainte est sûrement discontinu, d'après l'existence de marches et des caractéristiques du fond de fissure. Ils pensent à un mécanisme de fissuration mécanique des joints de grains, plutôt qu'à un mécanisme de dissolution-oxydation.

- Corrosion sous contrainte assistée par l'irradiation de composants du cœur d'un réacteur à eau bouillante.

Le composant est une plaque guide de la centrale d'Oyster Creek [THO01]. Il est constitué d'acier austénitique 304. L'échantillon a été exposé à 1 dpa à 288°C, pendant 28 ans. Au sein de la fissure, l'oxyde forme une couche duplex. La couche interne (près du métal) est un oxyde Fe/Cr de type spinelle qui est en épitaxie avec la matrice. La couche externe (au centre de la fissure) est de la magnétite. L'interface métal/oxyde est plane, il y a une ségrégation de nickel et de cuivre, mais pas de soufre. Le joint de grains est localement dévié en avant du fond de fissure. Le long du joint de grains, une forme ressemblant à des « doigts » est observée, d'après les auteurs cette structure serait poreuse (**Figure I.8**).

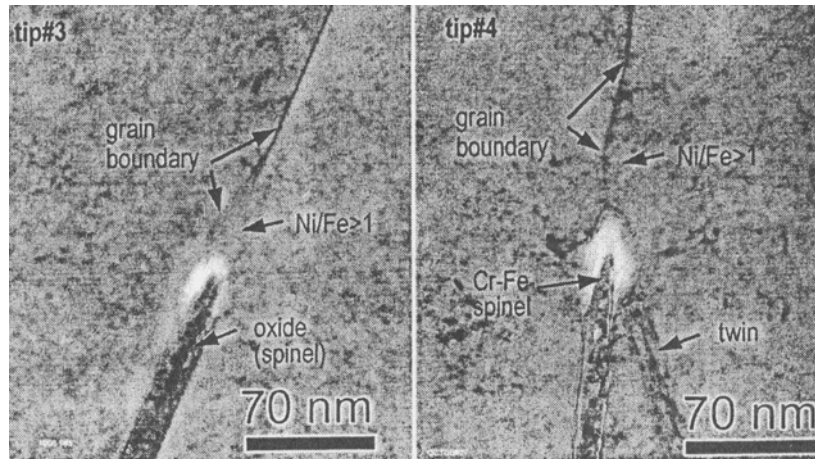


Figure I.8 : Image d'un fond de fissure dans un acier 304 en champ clair [THO01].

### 1.3 Observations des fissures de CSC dans le milieu primaire de l'alliage 600

L THOMAS et S. BRUEMMER ont observé des tubes en alliage 600 MA retirés d'un générateur de vapeur et des U-Bends exposés dans la boucle POLLUX (CEA, La Hague) [THO00]. La fissure qu'ils observent est fortement branchée, elle se propage surtout le long des joints de forte désorientation. Le long des parois de la fissure de CSC, des attaques intergranulaires sont observées. Les pénétrations en oxygène varient de 5 nm à plusieurs micromètres. Leur largeur est pratiquement constante, entre 10 et 20 nm. Dans ces attaques, l'oxyde est poreux et en général de type NiO, mais il contient aussi du chrome. Or, la structure NiO diffère de la structure des oxydes formés en surface. Ils ont en général une structure de type spinelle. Il semble donc que les conditions électrochimiques soient différentes de la surface de l'alliage et dans la fissure.

Le métal adjacent est enrichi en nickel. Ces pénétrations se terminent par une structure poreuse en avant du joint de grains (2 à 3 nm dans le plan du joint de grains). Les pores ne forment pas un réseau continu (**Figure I.9**). Les analyses ont identifié un oxyde riche en chrome, de structure  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Ces observations vont dans le sens du mécanisme d'oxydation interne.

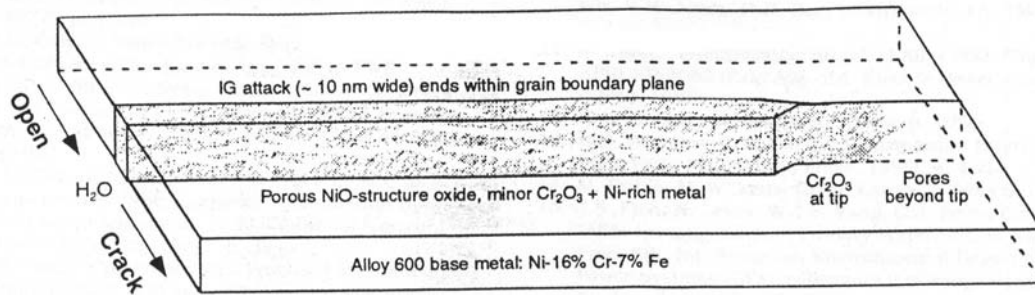


Figure I.9 : Structure des attaques intergranulaires le long d'un joint de grains (fissure secondaire).

Une zone poreuse oxydée précède le fond de fissure sur une longueur de 50 à 100 nm. La zone poreuse n'est observable que dans certains plans. La pénétration est faite d'oxydes nanocristallins et poreux de structure NiO. Un enrichissement en silicium (7% at.) est détecté au niveau du fond de fissure. Une partie de ce NiO pourrait être un artefact dû à l'exposition de la lame mince au faisceau d'électrons au MET. Mais, l'auteur assure que l'oxyde de structure NiO présent dans les pénétrations intergranulaires n'est pas un artefact.

Les carbures  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  présents aux joints de grains, sont attaqués à l'interface matrice/précipités. Cette attaque produit un film d'oxyde  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (**Figure I.10**). Le chrome de ce film provient des carbures, car aucun appauvrissement n'a été détecté dans la matrice par EDX.

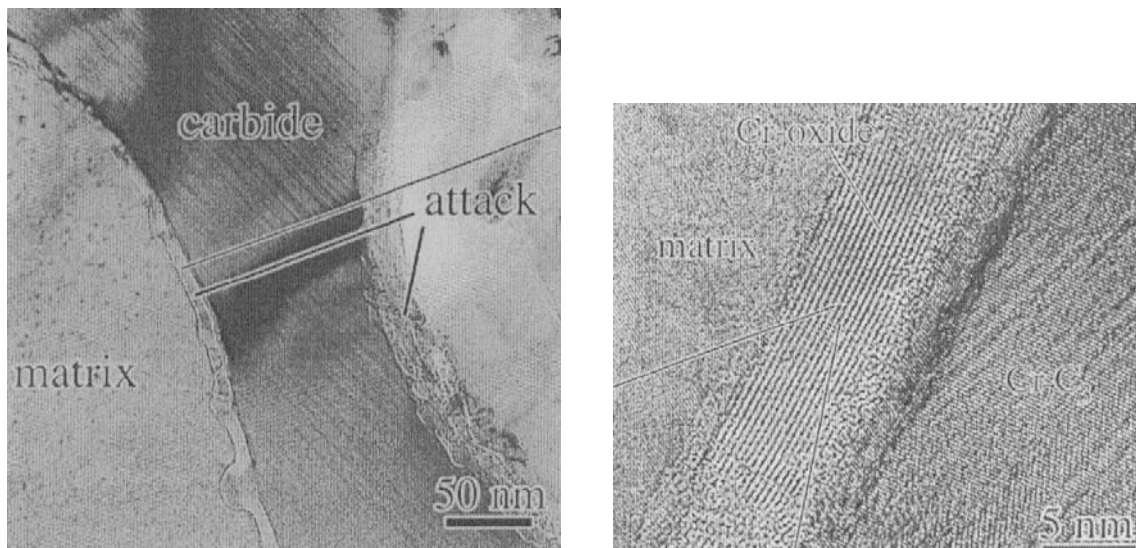


Figure I.10 : Image en champ clair d'un carbure intergranulaire  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  attaqué [THO00].

#### 1.4 Observations des fissures de CSC dans les milieux secondaires

- Milieu caustique

Une éprouvette en alliage 600 a été exposée à une solution de 10% de NaOH, pendant 1094h [THO00a, THO00b]. Le pH est de 10,3 à 320°C. Les fissures contiennent un oxyde polycristallin cfc de type NiO avec des teneurs en Cr, Fe et Ni proches de la composition de la matrice. Le sodium est détecté dans les oxydes et au voisinage du fond de fissure. Le soufre et le sodium ségrègent à l'interface poreuse métal/oxyde. Lorsque la fissure passe au niveau de carbures intergranulaires, ils sont attaqués et oxydés sous forme de petits grains  $(\text{Ni,Cr})\text{O}$ , qui contiennent des traces de Na, S, Cl.

- Milieu sulfate

Des observations faites en milieu sulfate (0,75M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et 0,25M  $\text{Fe}_2\text{SO}_4$ , avec un pH de la solution de 4,4 à  $320^\circ\text{C}$  et exposé 240h) ont montré que les fissures de CSC contiennent comme couche interne une couche enrichie en chrome. Cette couche croît en épitaxie et a pour structure NiO (**Figure I.11**). Cet oxyde est aussi retrouvé au niveau des carbures attaqués. Il est alors sous forme de petits grains et il contient en plus du soufre comme impureté. La couche externe est du sulfate de nickel.

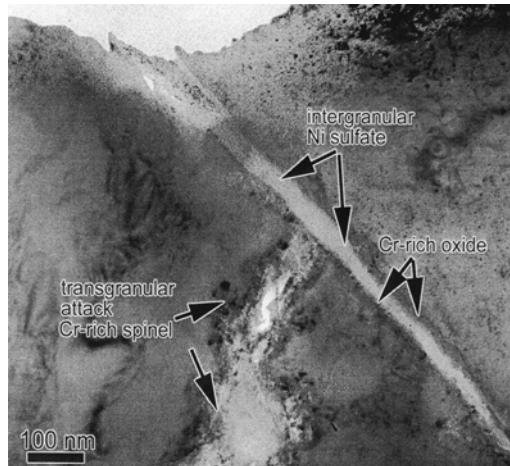


Figure I.11: Image en champ clair d'une fissure en milieu sulfate.

Il y a le long de la fissure des attaques transgranulaires. L'oxyde est alors de type NiO riche en chrome contenant comme impureté le soufre.

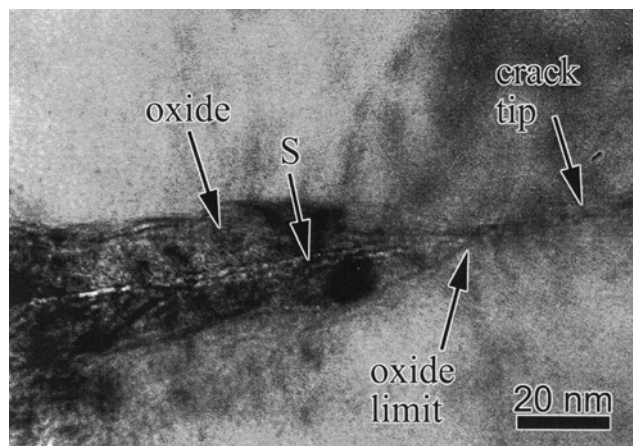


Figure I.12 : Image en champ clair du fond de fissure en milieu sulfate.

Au niveau d'un des fonds de fissures secondaires, une fine fissure précède l'oxyde présent sur une distance de 50 nm au niveau du fond de fissure sur une des fissures observées. L'ouverture de la fissure décroît progressivement vers le fond de fissure (**Figure I.12**). Le soufre est détecté en fond de fissure.

- Milieu aluminosilicate

L'éprouvette étudiée est un U-Bend exposé 3500h dans une solution contenant  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$  à  $325^\circ\text{C}$  durant 3500h. Proche de la surface, quelques silicates contenant du nickel, un peu de magnésium mais pas d'aluminium sont observés. Les produits de corrosion dans la fissure sont des oxydes le plus souvent de type NiO.



Quelques fois, ces produits de corrosion sont de type spinelle avec une composition légèrement enrichie en chrome. Aucun silicate ou aluminosilicate n'est détecté dans la fissure loin de la surface. Au niveau du fond de fissure, le joint de grains est fissuré sur quelques dizaines de nanomètres en avant de l'oxyde. La seule impureté détectée est du cuivre à l'interface métal/oxyde et au niveau du fond de fissure.

## 2. Les Mécanismes de fissuration par corrosion sous contrainte

### 2.1 Introduction

Le phénomène qui se traduit par la fissuration du matériau sous l'action simultanée d'une contrainte et d'un milieu, est appelé corrosion sous contrainte. Si la contrainte était appliquée sans le milieu ou inversement, aucune fissuration ne serait observée. L'une des principales caractéristiques de la fissuration sous contrainte est d'une part, son aspect fragile et d'autre part le fait que le matériau ne soit pas entièrement attaqué. Une autre des caractéristiques des fissures de CSC est qu'elles sont très souvent ramifiées. Actuellement, l'avancement des connaissances sur les mécanismes de CSC est lié à la connaissance des processus mis en jeu à l'échelle microscopique.

De nombreuses études et publications cherchent à trouver les étapes élémentaires pouvant expliquer la fissuration en corrosion sous contrainte. Un grand nombre de mécanismes a été proposé dans la littérature. Mais, en général, il est très difficile d'identifier le mécanisme responsable de la CSC pour un matériau, car il est fonction du couple matériau/environnement. Plusieurs familles de mécanismes de corrosion sous contrainte peuvent être distinguées, rendant compte de la propagation de fissures d'apparence fragile dans un matériau ductile :

- modèle de dissolution anodique (*dissolution anodique*),
- modèle lié à la mobilité des atomes de surface (*mobilité*),
- modèle lié au microclivage et à la plasticité (*JONES, clivage induit*),
- modèle d'endommagement par fluage (*fluage, fluage lacune*),
- modèle de CSC assistée par l'hydrogène (*CPEM, interaction hydrogène déformation plastique, HELP*),
- modèle de fragilisation par l'hydrogène (*pression interne, adsorption, décohésion, BIRNBAUM, LYNCH*),
- modèle de fragilisation (plomb, soufre, oxygène (*oxyde, CO/CO<sub>2</sub>, atomique*)).

De nombreuses revues bibliographiques présentent tous ces mécanismes de façon très détaillées [RIO93, PAN03]. Ces mécanismes seront juste rappelés de façon très succincte. Par contre, l'objet de cette thèse étant l'observation de fissures de CSC par microscopie électronique en transmission, il apparaît plus judicieux de présenter les éléments caractéristiques permettant d'identifier chaque mécanisme de CSC au cours de l'observation des fissures (**Tableau I.3**).

## 2.2 Rappel des différents mécanismes

Le modèle de *dissolution anodique* [CHA48, FOR82, FOR84, FOR90, LOG52, STA71, VER72] suppose que la fissure se propage par rupture discontinue de la couche protectrice, provoquée par une déformation du substrat, liée à l'émergence de marches de glissement ou par une déformation supérieure à l'allongement à rupture du film.

Le modèle de *mobilité* des atomes de surface a été développé par GALVELLE [GAL87, 92, 93, 96]. Dans ce modèle, l'effet de la contrainte augmente la concentration de lacunes. La chimie du milieu peut augmenter la mobilité des atomes de surface et fournir des lacunes. Au niveau du fond de fissure, la contrainte à la surface est importante. L'étape élémentaire de ce mécanisme est le remplacement en pointe de fissure d'un atome par une lacune. Cette étape contribue à l'avancée élémentaire de la fissure d'une distance atomique.

Le modèle de *JONES* [JON85] repose sur la sursaturation en lacunes sous la surface, due à la dissolution anodique. Cette sursaturation conduirait à la formation de bi-lacunes, qui diminuerait l'écrouissage et accélérerait le fluage. Le modèle de *JONES* suppose la rupture du film protecteur produit par la déformation plastique en fond de fissure et un retard dans la repassivation à cause d'espèces agressives (tels Cl<sup>-</sup> pour les aciers). Une zone non oxydée doit donc être observée en pointe de fissure.

Le postulat du modèle de *clivage induit* par rupture de film [CAS90, PAS82, PAS83, SIE85, SIE87] est qu'une rupture de film puisse induire un microclivage sur une distance de quelques micromètres dans le métal sous-jacent. La propagation de la fissure est discontinue avec des périodes relatives à la construction du film entrecoupées de propagation brutale. La plupart du temps, il n'y a pas de fissure ouverte car l'étape limitante est la formation du film puisque le microclivage se propage à une vitesse proche de celle du son [CAS90].

J.K. SUNG et G. WAS [SUN92-WAS93, WAS95] ont proposé un modèle où la ruine du matériau résulte d'une déformation par *fluage*. Dans ce mécanisme, la rupture est due à la coalescence des vides intergranulaires créés par fluage. La rupture de ces ligaments aux joints de grains se fait de façon ductile. Le milieu permet d'accélérer les phénomènes d'endommagement par fluage.

Le modèle de *fluage par lacunes* a été proposé par E. ANDRIEU [AND96]. Ce modèle propose des analogies entre les mécanismes existant à haute température et les milieux à plus basse température sous oxygène contrôlé [AND92, MOL97]. Dans les alliages base nickel, la croissance de la couche est assurée par le transport de lacunes cationiques depuis l'interface oxyde/gaz vers l'interface métal/oxyde. Ces lacunes se condenseraient en microcavités sur les joints de grains ou à l'interface matrice/précipités. Ce qui fragiliserait le matériau et permettrait l'avancée de la fissure.

Des modèles sont basés sur *l'interaction de l'hydrogène avec la plasticité*, A.N. STROH suggère que la fragilisation soit due à un durcissement en pointe de fissure lié à la présence d'hydrogène dissous [STR57]. Car l'hydrogène bloquerait le mouvement des dislocations et augmenterait donc la contrainte d'écoulement. X. PEI et *al.* proposent que des empilements de *n* dislocations viennent buter contre les joints de grains et que seules les *m* premières dislocations sont impliquées dans la fissuration [PEI88]. Dans ce modèle, l'hydrogène diffuse sous l'action d'un champ de contrainte, vers la tête d'un empilement de dislocations, qui sont dans le prolongement des fissures. L'énergie d'interaction élastique des dislocations est diminuée et donc le nombre de dislocations augmente dans l'empilement.

Le modèle de *plasticité induite par hydrogène* (Hydrogen Enhanced Localised Plasticity – *HELP*) a été proposé par C.D. BEACHEM [BEA72] et repris par H.K. BIRNBAUM [BIR96]. Dans celui-ci, il existe un champ de contrainte hydrostatique important en pointe de fissure qui favorise l'entrée de l'hydrogène dans le matériau et sa diffusion rapide. L'hydrogène se répartit de façon non homogène dans le matériau, il vient préférentiellement aux niveaux des précipités et des joints de grains. Il est nécessaire que l'hydrogène soit fortement localisé en pointe de fissure.

Le modèle de *adoucissement localisé* (modèle de MAGNIN, *CEPM*) s'applique aux alliages ductiles et passivables [DEL01, MAG89, MAG90a, MAG90b, MAG96]. Ce modèle suppose que la rupture locale du film passif est assurée par l'émergence de lignes de glissement le long des plans {111} en pointe de fissure. La déformation se localise sur les plans de glissements {111}, lorsque la contrainte en tête d'un empilement de dislocations atteint la contrainte de décohésion, un embryon de fissure est créé.

Le mécanisme de la *pression interne* prévoit la germination et la croissance de cavités intergranulaires de méthane [ZAP41]. Les réactions de corrosion fournissent l'hydrogène monoatomique nécessaire à ce mécanisme, celui-ci réagit dans le matériau avec le carbone en solution et produit du méthane [SHE90].

Le modèle d'*adsorption* suppose une diminution de l'énergie de surface due à l'adsorption d'hydrogène ce qui réduit la contrainte à rupture en abaissant l'énergie de liaison [PET56]. Ce modèle implique que le fond de fissure doit avoir une ouverture de taille atomique.

Le modèle de *décohésion* a été proposé par A.R. TROIANO, il suppose que la diffusion de l'hydrogène dans un réseau métallique a lieu vers des régions à forte triaxialité, sous l'action d'un gradient de contrainte [TRO60]. L'hydrogène abaisse l'énergie de cohésion du réseau cristallin. R.A. ORIANI a repris ces idées, il suggère qu'après une période d'amorçage nécessaire à l'obtention de la décohésion par l'hydrogène, un défaut s'initie en avant du front de fissure et se propage plastiquement dans le métal [ORI74, ORI84].

Le modèle de *BIRNBAUM* suppose la formation d'hydrures métalliques en avant de la fissure [BIR85, BIR88, WAY71]. Lorsqu'un hydrure se forme, il engendre une augmentation de la triaxialité des contraintes. Lorsque le métal passe sous forme d'hydrures, il occupe un volume plus important, ce qui facilite la formation d'autres hydrures. Quand les hydrures se brisent, la fissure avance jusqu'à l'interface métal/hydrures.

Le modèle de *LYNCH* [LYN88] repose sur l'adsorption d'hydrogène en pointe de fissure. L'hydrogène adsorbé affaiblit les liaisons interatomiques. En pointe de fissure, l'hydrogène augmente le nombre de sources activées, donc la nucléation des dislocations augmente.

Le modèle de fragilisation par l'oxygène a été repris par P. SCOTT et repose sur la diffusion intergranulaire d'atomes d'oxygène produits par la dissociation de l'eau [SCO93, SCO96]. J. PANTER a montré que les interactions entre l'oxygène et les lacunes produites par la corrosion permettaient d'expliquer l'accélération de la diffusion de l'oxygène nécessaire dans les modèles de SCOTT [PAN02]. Des travaux plus récents sur l'oxydation du nickel confirment ces résultats [PER04]. Trois modes de fragilisation sont envisagés : *i*) la ségrégation d'atomes d'*oxygène* aux joints de grains affaiblirait les liaisons métalliques, ce qui faciliterait la décohésion du joint [FER91, HIP89, LOS79, WOO83]. *ii*) La fragilisation par l'*oxygène* pourrait aussi être due à la formation d'un oxyde riche en chrome fragile dans les joints de grains [SHE90], l'oxyde interne formé devrait être  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  pour l'Alliage 600. Dans ce mécanisme, l'oxygène diffuse aux joints de grains et conduit à la formation d'oxydes. *iii*) La fragilisation par l'*oxygène* des joints de grains serait due la formation de bulles de gaz ( $\text{CO}/\text{CO}_2$ ) par réaction chimique du gaz dissous [SCO93].

Des phénomènes d'oxydation catastrophique peuvent se produire à des températures élevées en présence d'oxyde de *plomb* [KOF88]. Le plomb agit en s'accumulant à l'interface métal/oxyde, ce qui diminue le caractère protecteur de la couche.

Le *soufre* est connu [BEC90, WHI83] pour provoquer une fissuration intergranulaire des alliages de nickel aux températures supérieures à 450°C.

### 2.3 Eléments caractéristiques des mécanismes

Le **Tableau I.3** présente l'ensemble des différents éléments caractéristiques des mécanismes et les techniques en MET permettant de les observer. Ceux-ci sont regroupés en quatre catégories : morphologie des fissures, cavités, dislocations et précipitation et impuretés, elles sont développées dans les paragraphes qui suivent.

- Morphologie des fissures

Le caractère intergranulaire ou intragranulaire de la fissuration par CSC est prévu par certains modèles, cette observation peut être très facilement réalisée en MEB ou en MET même dans le cas d'un caractère pseudo-intergranulaire. Les modèles de *JONES* et de *clivage induit* sont applicables aux fissures transgranulaires, la fissure peut être aussi pseudo-intergranulaire avec le modèle de *CPEM*.

De même, la présence d'une décohésion en avant du fond de fissure peut être facilement observée en MET, celle-ci est caractéristique des modèles *CPEM*, *décohésion* et *interaction hydrogène plasticité*.

Les dimensions des fonds de fissures sont fixées dans certains modèles, il faut que le fond de fissure ait une taille atomique pour les modèles de *mobilités* des atomes de surface et de l'*adsorption*. Par contre, ce fond de fissure doit être émoussé pour les modèles de *dissolution* et de *décohésion*. Ces observations sont facilement réalisables en MET.

- Cavités

La présence de cavités en avant du fond de fissure est invoquée par différents modèles. Ces cavités peuvent être dues au fluage (*fluage*), à la plasticité (*LYNCH*) ou à la présence de gaz : hydrogène (*pression interne*) ou CO/CO<sub>2</sub> (*oxygène*). La présence de ces cavités pourra être repérée au cours d'observation en MET. Cependant, la nature ou l'absence de gaz qui permettrait d'identifier précisément un mécanisme semble plus difficile à mettre en évidence en MET. De même, des « microcavités » résultant de la ségrégation de lacunes (*fluage par lacunes*) ou de l'accumulation de défauts plastiques (*LYNCH*) seraient de taille trop faible pour être visibles au MET.

- Dislocations

Dans certains mécanismes, la présence d'une forte densité de dislocations en avant du fond de fissure est nécessaire pour permettre l'accumulation d'hydrogène pour les modèles d'*interaction hydrogène plasticité*, de *décohésion* et *HELP*. Les éprouvettes utilisées lors des essais de CSC sont très déformées, elles contiennent déjà une forte densité de dislocations. Il est seulement possible de comparer qualitativement la densité de dislocations présentes au fond de fissure avec celle du reste de l'échantillon.

La présence d'empilements de dislocations est invoquée dans les mécanismes CPEM, *interaction hydrogène plasticité* et de *LYNCH*, ils doivent être observés en avant du fond de fissure avec la technique du deux ondes.

La présence de bandes de glissement est nécessaire pour le mécanisme de *dissolution anodique*, cette observation peut être facilement réalisée en MET.

- Précipitation et impuretés

La précipitation d'hydrogène sous forme d'hydrures est invoquée par le modèle de *BIRNBAUM*. En MET, le contraste de cet hydrure sera différent de celui de la matrice, la présence d'hydrogène en son sein ne peut être détectée qu'à partir du spectre en perte d'énergie de l'élément métallique associé à cet hydrure.

Les analyses EDX et les spectres en perte d'énergie permettent de détecter les impuretés *oxygène*, *soufre* et *plomb*, si leur concentration est au moins égale à 1% dans le volume analysé (épaisseur de la lame multipliée par quelques nanomètres carrés).

Par contre, des mécanismes (*Décohésion*, *CPEM*, *HELP*, *Interaction H plasticité*) supposent la présence d'hydrogène atomique en avant du fond de fissure, il n'est pas possible de l'observer en MET. En effet, la fugacité de l'hydrogène rend hautement improbable sa présence dans les éprouvettes plusieurs mois après la fin des essais. De plus, il est pratiquement impossible de le détecter par des analyses au MET.

La présence d'oxyde ou d'oxygène en avant du fond de fissure peut être reliée au mécanisme de fragilisation par l'*oxygène*. Celui-ci peut être détecté par des images filtrées en énergie ou par des spectres de perte d'énergie. Les modèles de fragilisation par l'*oxygène*, de *mobilité*, de *dissolution anodique* et de *fluage par lacunes* supposent la présence d'oxyde au niveau du fond de fissure.

Observations		Mécanismes possibles	Observations au MET	
			Faisabilité	Techniques
Morphologie des fonds de fissure	Transgranulaire	<i>JONES, Clivage induit</i>	Oui	Images
	Pseudo intergranulaire (trans)	<i>CEPM</i>	Oui	Images
	Décohésion	<i>CPEM, décohésion, interaction hydrogène plasticité</i>	Oui	Images
	Taille atomique	<i>Mobilité, adsorption</i>	Oui	Images
	Emoussée	<i>Décohésion, dissolution</i>	Oui	Images
Cavités	Fluage	<i>Fluage</i>	Oui	Images
		<i>Fluage lacune (microcavités)</i>	Difficile	Images
	Plasticité	<i>LYNCH</i>	Oui	Images
	Gaz	<i>Fragilisation par l'oxygène (CO/ CO<sub>2</sub>), Pression interne (hydrogène)</i>	Oui	Images
Dislocations	Forte densité de dislocations	<i>LYNCH, CEPM, Interaction H plasticité</i>	Oui	Images
	Bandes de glissement	<i>Dissolution anodique</i>	Oui	Images
	Empilements de dislocations	<i>CPEM, LYNCH, Interactions H plasticité</i>	Oui	Image en 2 ondes
Précipitation et impuretés	Hydrures	<i>BIRNBAUM</i>	Oui	HAADF, Perte d'énergie
	Hydrogène	<i>Décohésion, CPEM,HELP, Interaction H plasticité</i>	Non	-
	Oxygène ou oxyde en avant du fond de fissure	<i>Fragilisation par l'oxygène</i>	Oui	Perte d'énergie
	Oxyde en pointe de fissure	<i>Mobilité, dissolution anodique, Fragilisation par l'oxygène</i>	Oui	Images
	Plomb	<i>Fragilisation par le plomb</i>	Oui	EDX, Perte d'énergie
	Soufre	<i>Fragilisation par le soufre</i>		
	Oxygène	<i>Fragilisation par l'oxygène</i>	Difficile	Perte d'énergie

Tableau I.3 : Eléments caractéristiques permettant d'identifier les mécanismes de CSC.

### 3. Paramètres influençant la CSC de l'Alliage 600 en milieu primaire.

#### 3.1 Paramètres métallurgiques.

- Composition chimique

Les premières études sur la sensibilité à la CSC en milieu aqueux à haute température en fonction de la composition chimique basée sur des alliages ternaires Fe-Ni-Cr semblent montrer que la teneur en nickel joue un rôle protecteur avec des teneurs entre 17% et 65% [COR60, COR69]. Les études postérieures [YON88] montrent que la teneur en nickel n'a que peu d'influence, mais que la teneur en chrome a un effet bénéfique sur la résistance à la CSC (Figure I.13).

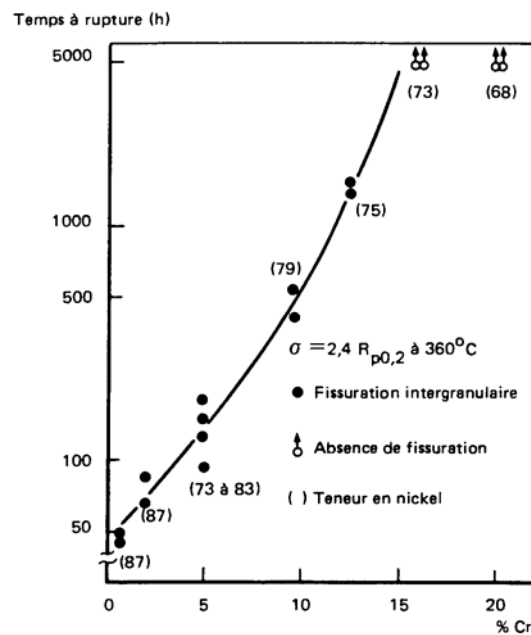


Figure I.13 : Influence de la teneur en nickel et en chrome sur la résistance à la CSC à partir d'essais à charge constante [YON88].

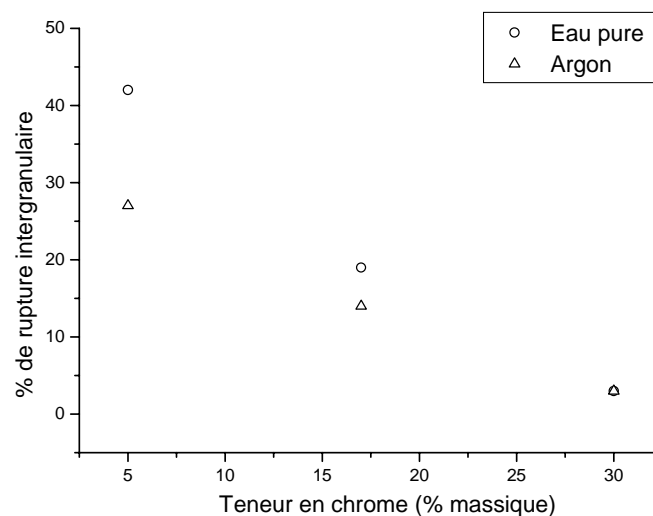


Figure I.14 : Influence de la teneur en chrome sur la résistance à la CSC dans l'eau et dans l'argon pour les alliages base nickel (Figure réalisée à partir de résultats d'essais de traction lente [WAS93]).

G. WAS confirme l'influence positive du chrome avec des essais de traction lente en eau pure hydrogénée à 360°C sur des alliages ayant des teneurs en chrome variant de 5 à 30% (**Figure I.14**) [WAS91]. Il est important de signaler que ces alliages sont « purs », ils ne contiennent que du nickel, du chrome, du fer et du carbone. D'après ces résultats, le pourcentage de rupture intergranulaire décroît lorsque la teneur en chrome passe de 5 à 30%.

L'influence bénéfique du chrome sur la sensibilité à la CSC est expliquée de plusieurs façons. La teneur en chrome influence la formation d'un film d'oxyde plus protecteur et plus résistant pour les fortes teneurs. La nature du film protecteur formé dans de l'eau pure désoxygénée à 360°C, change lorsque l'on passe de 5 à 17% de chrome [ANG93]. Le film est  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à 17% de chrome alors qu'il est constitué de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  à 5%. Mais, la nature du film ne change pratiquement pas entre 17% et 30% de chrome. J.D. MITHIEUX a mis en évidence que la vitesse de repassivation augmente faiblement lorsque l'on passe de 15 à 30% de chrome en milieu primaire hydrogénée [MIT97].

La teneur en chrome modifie la résistance au fluage du matériau. Lorsque la teneur en chrome augmente de 5 à 30%, G. WAS a mis en évidence sur des alliages Ni-Cr-Fe-C que la vitesse de fluage est diminuée de plusieurs ordres de grandeur [WAS91] (**Figure I.15**). Les atomes de Cr en position de substitution ralentissent le mouvement des dislocations. G. WAS observe sur ces alliages « purs » des faciès intergranulaires en fluage, alors que ce n'est pas le cas normalement. Sur des alliages industriels, F. VAILLANT observe que la vitesse de fluage diminue au minimum d'un facteur 2, lorsque la teneur en chrome augmente de 15 à 30% [VAI99]. Cette étude montre que la CSC est corrélée au glissement intergranulaire indépendamment de la teneur en chrome.

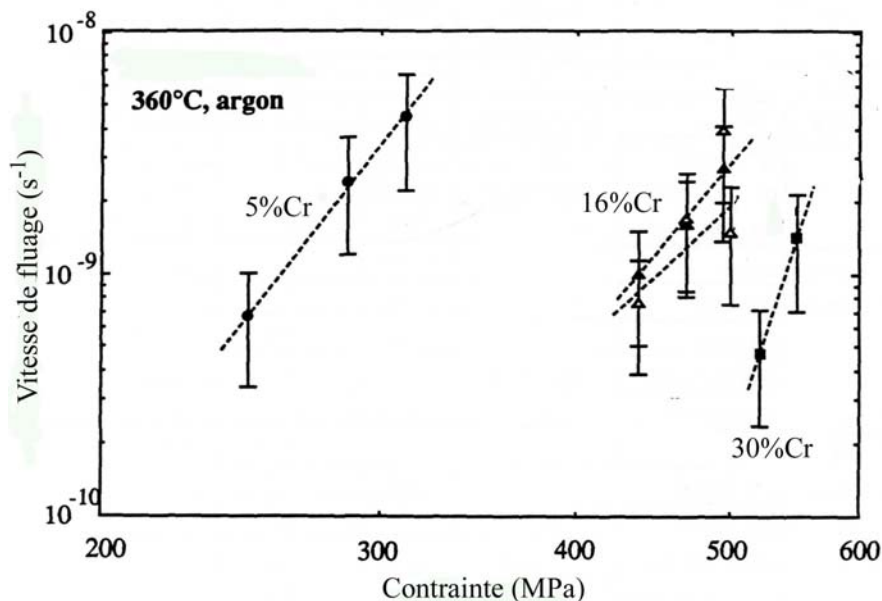


Figure I.15 : Influence de la teneur en chrome sur la vitesse de fluage dans l'argon à 360°C [WAS93].

P.M ROSECRANS a étudié la cinétique et la contrainte à rupture des films de corrosion formés sur des alliages base nickel dont la teneur en chrome varie de 5 à 39% [ROS01]. Dans ces alliages, le carbone est entièrement en solution, l'augmentation de la teneur en chrome de 5 à 30% augmente la déformation à rupture de l'oxyde de 0,1 à 0,25%.



L'influence de la déchromisation des joints de grains lors de la précipitation intergranulaire de carbures secondaires de chrome sur la CSC a aussi été étudiée. La zone déchromée n'est pas intergranulaire mais le long du joint de grains. En milieu oxygéné, la présence d'une zone déchromée augmente la sensibilité à la CSC de l'alliage 600. Par contre, en milieu désoxygéné, aucun effet n'a pu être mis en évidence que ce soit sur un alliage 600 [RIO93] ou sur des alliages Ni-Cr-Fe-C [WAS96].

- Microstructure
  - Influence de la précipitation des carbures

L'effet de la teneur en carbone sur la CSC en milieu primaire de l'alliage 600 a été énormément étudié et il apparaît que le carbone influence surtout la résistance à la fissuration par l'intermédiaire des carbures secondaires et de leur répartition dans la microstructure [GAR93, ROU85]. De plus, la vitesse de fluage est principalement pilotée par le carbone libre et accessoirement par les carbures. Par exemple, l'alliage 600 traité thermiquement qui a peu de carbone libre, flue beaucoup [MIT97]. A partir de ces études, trois types de structures ont été définis [GAR93] :

- Structure I : précipitation majoritairement intergranulaire,
- Structure II : précipitation intragranulaire représentant un ancien réseau de joints de grains,
- Structure III : précipitation majoritairement intragranulaire uniformément répartis,

La structure dépend de la gamme de fabrication et surtout du dernier traitement thermique. En effet, la précipitation intergranulaire se produit au cours du refroidissement après le dernier traitement thermique. Si la température est suffisamment élevée pour remettre tout le carbone en solution, le tube aura une structure de type I. L'influence de la précipitation est aussi valable pour les matériaux ayant subi un traitement thermique à 700°C. La structure I est faiblement sensible à la CSC en milieu primaire, alors que la structure III est très sensible.

L'amélioration de la résistance à la CSC par les carbures secondaires intergranulaires peut être interprétée diversement selon le mécanisme de CSC envisagée :

- Les précipités seraient des obstacles au glissement intergranulaire [KER93]. Les carbures intergranulaires diminuent l'amplitude du glissement intergranulaire et limitent le nombre de joints de grains glissiles.
- La précipitation modifierait aussi les vitesses de fluage macroscopiques, la précipitation intergranulaire diminuant la vitesse [MIT97, BOU95]. Le rôle des carbures sur les propriétés de fluage a aussi été attribué à des interactions dislocations-carbures [BRU88].
- Les carbures limiteraient la diffusion de l'oxygène aux joints de grains, mais il n'existe pas d'étude sur l'influence du carbone et des carbures intergranulaires sur la diffusion de l'oxygène aux joints de grains. Une seule étude faite sur des alliages Ni<sub>80</sub>C<sub>20</sub> montre que le carbone influence les coefficients de diffusion du chrome et du nickel, qu'il soit sous forme de précipités ou en solution [MOU79].

### ▪ Influence de la taille de grains

La taille de grains a une légère influence sur la sensibilité à la CSC des alliages base nickel (**Figure I.16**). Plus la taille de grains est faible, plus le temps d'amorçage des fissures diminue [NOR90, GAR93].

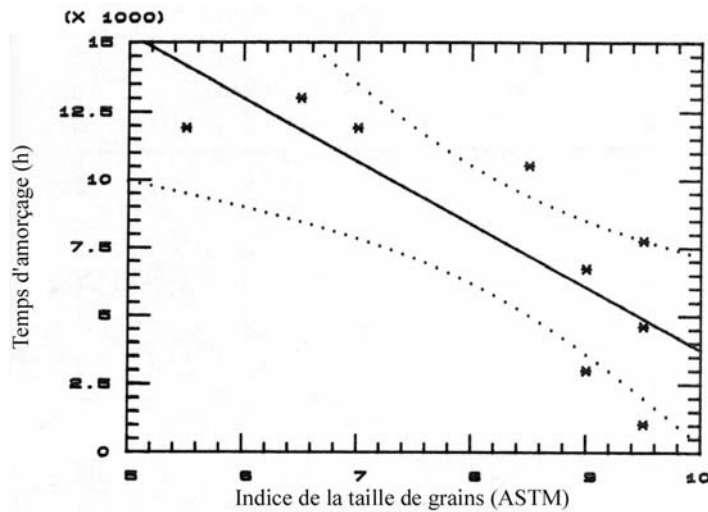


Figure I.16 : Influence de la taille de grains [NOR90].

### ▪ Influence de l'écrouissage

L'écrouissage est connu pour avoir un effet néfaste sur la résistance à la corrosion sous contrainte. L'écrouissage peut être superficiel ou massif.

L'écrouissage superficiel augmente le nombre de fissures amorcées, la vitesse d'amorçage et la vitesse de propagation [GAR92]. J.M. BOURSIER constate que la présence d'une couche écrouie favorise l'apparition d'une phase de propagation rapide, cette transition étant liée à la profondeur de la couche écrouie présente à la surface du matériau [BOU93].

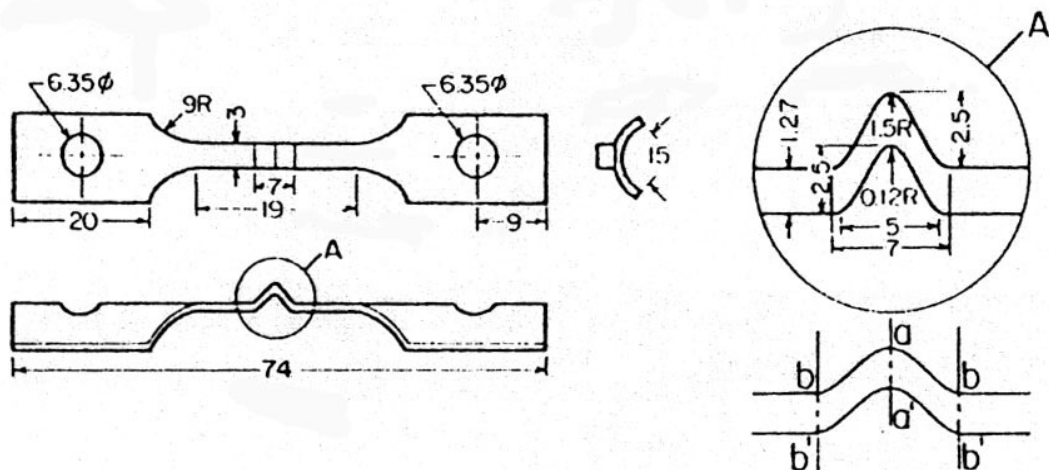


Figure I.17 : Epreuve de traction lente pré-écrouie au milieu de leur partie utile [TOT86].

En utilisant des éprouvettes de traction lente écrouies dans leur partie utile (**Figure I.17**), R.B. REBAK semble montrer que le temps à rupture et la contrainte à rupture diminuent lorsque l'écrouissage augmente de 6 à 35% [REB95]. La vitesse de fissuration augmente avec le taux d'écrouissage.

- Influence des joints de grains

Au cours de ces dernières années, de nombreuses études ont été menées pour relier la sensibilité des interfaces à la corrosion sous contrainte aux types de joints de grains. La plupart de ces études ont été lancées après la publication du « Grain Boundary Design » par T. WATANABE [WAT84]. G. PALUMBO a proposé d'appliquer ce concept à la corrosion sous contrainte des alliages base nickel [PAL91].

Il est possible de décrire les joints de grains de plusieurs façons, la définition géométrique sera utilisée dans la suite de ce paragraphe [BOL82]. Cette définition utilise la cristallographie pour décrire les propriétés de symétrie reliant les cristaux. Le joint de grains est une interface entre deux cristaux de même nature et d'orientations cristallographiques différentes. En fonction de la position de l'axe de la rotation par rapport au plan de l'interface, trois catégories de joints de grains peuvent être distinguées :

- les joints de flexion où l'axe est perpendiculaire à la normale au plan,
- les joints de torsion où l'axe est parallèle à la normale,
- les joints mixtes où l'axe de rotation est quelconque.

Cette terminologie ne permet pas de caractériser l'ensemble des joints de grains. Les joints de grains peuvent aussi être caractérisés à l'aide de deux paramètres [BRA66] :

- $\Sigma$ , qui est l'inverse de la densité de coïncidence entre les réseaux des deux grains par rapport aux sites réels dans le plan du joint,
- $\Delta\theta$ , qui est l'écart angulaire à la coïncidence exacte.

Afin de comprendre cette description cristallographique, il faut s'imaginer prendre deux réseaux cristallins identiques et que l'on les superpose. On choisit un site et l'on trace une droite quelconque par ce site. En faisant tourner les réseaux autour de cet axe l'un par rapport à l'autre, il est possible d'observer des sites communs à ces deux réseaux. Les sites communs sont appelés réseau de coïncidences (CSL : coincidence site lattice) et ils forment un sur-réseau. L'indice de coïncidence  $\Sigma$  est l'inverse de la fraction de sites qui appartiennent au réseau de coïncidences [PHI97].

Avec cette description, il est classique de distinguer trois grandes familles de joints de grains :

- les joints à petits angles (Low Angle Boundaries : LAB),
- les joints de coïncidences (Coincidence Site Lattice boundaries : CSL),
- les joints quelconques (High Angle Boundaries HAB),

Les joints de coïncidences correspondent à certaines valeurs de désorientations où il existe des vecteurs de translations communs aux deux réseaux cristallographiques. Les joints de grains de coïncidences tels que  $\Sigma < 29$  présentent des propriétés singulières et sont considérés comme spéciaux [SHV85, PRI89]. Ceux-ci ont de meilleures propriétés physiques que les joints quelconques [WAT85, PAL92], ils ont par exemple une meilleure résistance à la corrosion intergranulaire [PAL90, LIN95], à la précipitation [HON01, ZHO1], au fluage [WAT85, KOK81, LEH97, WAS98, LEH97], au glissement intergranulaire [KOK81, WAT83, WAT90] et à la fissuration par corrosion sous contrainte [PAN96, LEH98]. De plus, le coefficient de diffusion intergranulaire des impuretés dépend fortement de la structure du joint de grains.

▪ Les joints de grains de l'alliage 600

D.C. CRAWFORD a été le premier à observer l'effet de la désorientation des joints de grains sur la résistance à la corrosion sous contrainte de l'alliage 600 [CRA92]. Il a effectué des essais de traction lente en milieu primaire et sous argon. D.C. CRAWFORD confirme que les sous-joints sont insensibles à la corrosion sous contrainte. Dans les deux milieux, les joints de type HAB sont beaucoup moins résistants à la CSC que les joints de type CSL. Mais les joints CSL ne sont pas entièrement insensibles.

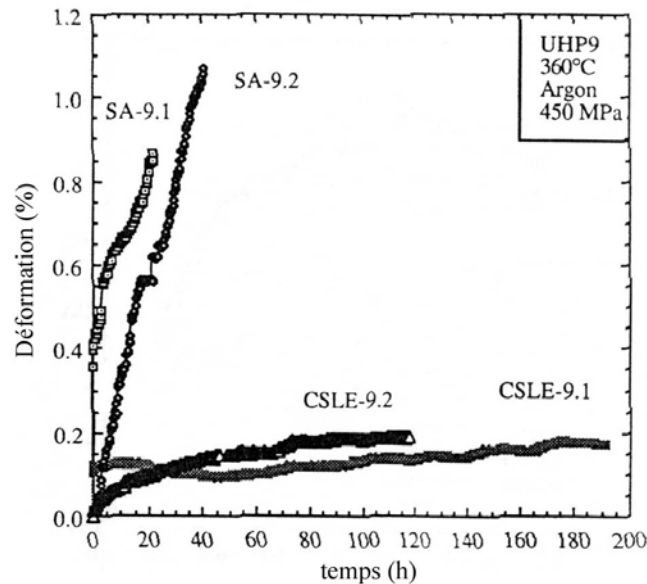


Figure I.18 : Influence du type de joints de grains sur la vitesse de fluage [THA97].

V. THAVEEPRUNGSRIPIORN a étudié cette influence sur la déformation intergranulaire, mais sur des alliages « purs » (Ni-16Cr-9Fe-C) [THA97]. Deux états de ce matériau ont été obtenus par traitement thermique. Le carbone d'un des matériaux est entièrement en solution. L'autre matériau est Coincidence Site Lattice Enhancement (CSLE) avec le carbone est dans des précipités, c'est à dire qu'il a un pourcentage plus élevé de joints de coïncidences. La taille de grains des deux coulées est identique. Des essais de fluage ont été réalisés sous argon, les résultats montrent que l'endommagement intergranulaire est plus important pour la nuance ayant le carbone en solution. La vitesse de déformation moyenne est plus faible pour la nuance CSLE qui a des carbures principalement aux joints de coïncidences (**Figure I.18**). De plus, la quasi-totalité des joints qui ont glissé ou qui sont endommagés sont des joints de type HAB. La suite de ces travaux a permis à la même équipe de montrer que l'augmentation de la fraction de joints CSL limite la sensibilité à la CSC. Cet effet est néanmoins moins important que la présence de carbures sur les joints de grains de type HAB [ALE01]. Cependant, la fissuration obtenue sur les alliages de hautes puretés est intergranulaire, alors que la fissuration obtenue à partir des essais de fluage effectués sur des matériaux industriels est transgranulaire. La transposition de ces résultats aux matériaux industriels n'est donc pas aussi directe.

Il semble que l'alliage 690 a beaucoup plus de joints de type CSL que les alliages 600 et 800. Ce nombre important de joints CSL est d'après Sarver [SAR95] dû à la composition chimique de l'alliage 690. Mais, la distribution du caractère des joints de grains est compliquée car elle dépend de l'équilibre entre l'influence cristallographique, énergétique et cinétique.

Par exemple, il est important de signaler que les solutés (soufre, bore, carbone) vont interagir avec le joint de grains. Ceci va modifier cet équilibre et par conséquent la distribution des joints de grains dans l'alliage [PAL95].

Lorsque le pourcentage de joints CSL dans l'alliage 600 est augmenté, le matériau est beaucoup moins sensible à la corrosion intergranulaire en milieu acide sulfurique – sulfate bouillant [LIN95].

L'importance de la connexion entre les joints de grains quelconques et les joints de coïncidences a été démontrée théoriquement [PAN95, PAL91, WAT94, AUS94 GER96, GER97]. G. PALUMBO a publié un modèle (phénomène de percolation) où il calcule la probabilité d'arrêt d'une fissure en fonction de sa longueur, de la taille de grains et de la probabilité d'arrêt d'une fissure à un nœud triple. Cette dernière probabilité est elle-même fonction de la fraction de joints de grains non sensible et de la fraction de joints de grains dont l'orientation par rapport à la contrainte est défavorable pour la fissuration pour la corrosion sous contrainte [PAL91]. En effet, T. WATANABE note que la propagation est restreinte sur les joints quelconques qui ne sont pas parallèles à l'axe de sollicitation.

Même si la résistance à la CSC a été corrélée à l'accroissement de la fraction de joints de coïncidences dans les matériaux. Ceci ne permet pas de tenir compte de la topologie de connexion des joints de grains. Or, ce point semble être de première importance pour qu'un modèle de percolation puisse rendre compte de la fissuration par CSC [SCH03]. Cet élément sera développé par la suite (*cf.* Les jonctions triples).

#### ▪ Les jonctions triples

Les joints de grains convergent vers des lignes appelées les jonctions triples. Elles forment un réseau tridimensionnel de lignes. Les nœuds de ce réseau sont communs avec quatre grains. L'importance des jonctions triples dans les matériaux n'est encore que peu reconnue, malgré la mise en évidence de leur rôle sur : la ductilité [PAL90], le glissement intergranulaire [MIU88], la corrosion intergranulaire [PAL89], la ségrégation [YIN97] et la diffusion [KLI97, BOK01].

Pour l'instant, l'importance des jonctions triples sur la fissuration par CSC des alliages base nickel n'apparaît que dans l'amélioration de modèles de percolation (*cf.* les joints de grains dans l'alliage 600). Jusqu'à présent, lors de la simulation d'un réseau de joints de grains, ceux-ci étaient reliés par une distribution aléatoire. La connexion entre les joints de grains est compliquée par les contraintes cristallographiques au niveau des jonctions triples [GER96, KUM00, SHU02]. Pour répondre à ceci, une règle a été définie par K. MIYAZAWA [MIY96]:

$$a \cdot b = m^2 \cdot c$$

où a, b, c sont les densités de sites de coïncidences sur les joints A, B et C.

et m est un diviseur commun à a et b.

Pour finir, il n'existe que très peu de travaux sur d'autres effets des jonctions triple sur la fissuration. Un des seuls travaux publiés concerne la propagation de fissure de fatigue. A. VINOGRADOV a observé l'effet d'une jonction triple sur une fissure de fatigue sur des tri-cristaux de cuivre et de Cu – Al [VIN97]. La vitesse de fissuration diminue à proximité de la jonction triple avec un effet plus prononcé pour le cuivre.

### 3.2 Paramètres mécaniques

- Contrainte appliquée

Le temps à rupture dans le domaine plastique est proportionnel à une loi puissance inverse du niveau de contrainte de forme  $\sigma^{-4}$  [BAN85]. Cette relation traduit le fait que la contrainte a un effet accélérateur sur la fissuration par CSC. De plus, il est possible de définir un seuil de contrainte au-dessous duquel elle ne se propage pas. Il est possible de faire correspondre un facteur d'intensité de contrainte à ce seuil. Pour l'alliage 600, des essais à charge constante ont été effectués à 360°C en milieu primaire sur des éprouvettes de la mécanique de la rupture. La valeur trouvée varie entre 5 et 10 MPa $\sqrt{m}$  [REB92].

- Vitesse de déformation

La vitesse de déformation plastique est le paramètre mécanique qui gouverne la propagation des fissures et non pas la contrainte [BOU93]. A partir d'un niveau de contrainte proche de la limite d'élasticité, la vitesse de déformation accélère les vitesses de propagation des fissures [BOU93]. La loi qui les relie est une loi puissance. La vitesse de déformation en fond de fissure permet d'unifier les résultats à charge constante et en traction lente.

### 3.3 Paramètres environnementaux

Les paramètres environnementaux les plus importants sont la température, la composition chimique du milieu et la concentration en hydrogène.

- Température

La propagation de fissure de CSC dans les alliages base nickel est un phénomène thermiquement activé. C'est pour cela que la fissuration est rencontrée principalement dans les branches chaudes des générateurs de vapeur. Les valeurs d'énergie d'activation apparentes existantes dans la littérature présentent une grande dispersion (80 et 280 kJ/mol). Les valeurs d'énergie d'activation entre l'amorçage et la propagation ne sont pas équivalentes. L'énergie d'activation pour l'amorçage est supérieure à celle de l'énergie d'activation pour la propagation [GOU97].

- Concentration en hydrogène

L'effet de l'hydrogène sur la corrosion sous contrainte a été mis en évidence par G.P. AIREY et R. BANDY [AIR83, BAN84]. Sur des essais de corrosion dans l'eau à 360°C, G.P. AIREY a mis en évidence que le temps d'incubation diminuait lorsque la teneur en hydrogène augmente de 100 à 300 kPa. Des essais de corrosion sur des éprouvettes selles de cheval ont révélé l'existence d'un maximum de sensibilité à la corrosion sous contrainte pour une valeur de la pression partielle égale à 35 kPa [ECO87]. L'existence de ce maximum a été aussi mise en évidence par R. RIOS [RIO93], la période d'incubation est minimum pour des concentrations en hydrogène proches du potentiel d'équilibre thermodynamique de Ni/NiO entre 10 et 100 kPa. Il est important de noter que ce sont ces conditions qui conduisent à l'épaisseur de la couche déchromée et à l'épaisseur de la couche d'oxyde les plus importantes [SOU99]. L'hydrogène a un rôle néfaste pour l'amorçage au niveau de ce maximum.

L'influence de l'hydrogène sur la propagation a été mise en évidence par N. TOTSUKA [TOT86, TOT87]. Il a réalisé des essais de traction lente à 350°C sur un alliage 600 en milieu primaire. La vitesse de propagation de l'éprouvette avec une surpression d'hydrogène de 100 kPa est inférieure à la vitesse de celle avec 5 kPa. R. RIOS et T. CASSAGNE ont montré qu'il existait un domaine de pressions partielles d'hydrogène où la vitesse de propagation passe par un maximum (**Figure I.19**) [RIO93, CAS93].

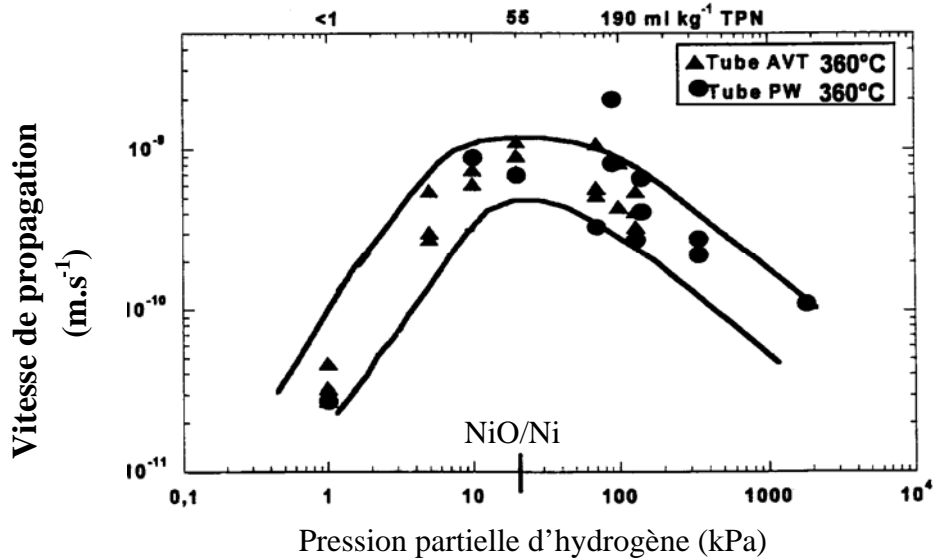


Figure I.19 : Influence de l'hydrogène sur la vitesse de propagation de la CSC dans l'alliage 600 à 360°C (tube) [CAS93].

R. RIOS constate que la teneur en hydrogène des zones fissurées est proportionnelle à la contrainte maximum dans des éprouvettes après des essais de traction lente en milieu primaire [RIO93]. N. TOTSUKA et al. n'observent pas de corrélation avec une polarisation cathodique [TOT97].

- Composition chimique

Le milieu primaire contient de l'hydrogène, du lithium et du bore. Les diverses études menées pour voir l'influence sur la sensibilité à la corrosion sous contrainte ont montré qu'il existait une forte interdépendance entre la teneur en lithium, la teneur en bore et le pH. Au cours d'essais où seules les teneurs en lithium et en bore ont varié, Norring a montré qu'une augmentation de la teneur en lithium entre 2,4 et 3,5 ppm diminue le temps à fissuration des tubes à 300°C [NOR90b]. R.J. JACKO n'a pas observé d'effet du lithium pour des concentrations variant de 0,7 à 3,5 ppm à 300°C [JAC90].

Pour le pH, des essais à charge constante et en traction lente indiquent qu'une augmentation du pH augmente légèrement la sensibilité de l'alliage 600 à la CSC en milieu primaire [REB92, SZK94].

## Chapitre II. Matériaux étudiés et méthodes expérimentales

### I. Présentation

Ce chapitre décrit brièvement les différentes techniques expérimentales utilisées au cours de cette étude, ainsi que les principales caractéristiques des matériaux employés. Il s'agit d'alliages NiCrFeC ayant des teneurs en chrome variant entre 5 et 30% en poids. Ils se divisent en deux grandes familles : un tube industriel (alliage 600) et les produits synthétiques (barres). Les alliages synthétiques permettent d'observer l'influence de la teneur en chrome, avec un rapport nickel sur chrome qui varie en laissant fixe la teneur en fer. Le tube est utilisé pour observer uniquement l'influence du milieu sur les couches d'oxydes formées au niveau des fissures au cours des essais de corrosion sous contrainte.

### II. Techniques expérimentales

#### 1. Corrosion sous contrainte et corrosion

Le principe d'une expérience de corrosion sous contrainte est de solliciter mécaniquement une éprouvette en autoclave (statique ou à recirculation). Nous avons réalisé des essais accélérés par rapport aux conditions de service en réacteur, en choisissant des températures (320°C, 360°C) et différentes pressions (150 bars, 185 bars) plus élevées qu'en condition d'usage (de 280°C à 330°C ; 155 bars). Les essais de CSC retenus sont décrit ci-dessous.

##### 1.1 les éprouvettes

Les produits synthétiques sont utilisés sous forme de barres laminées (voir paragraphe III.1). Plusieurs types d'éprouvettes ont été prélevées dans le sens long de ces barres :

- i) des coupons pour les essais de corrosion généralisée,
- ii) des U-bends et des éprouvettes selle de cheval pour les essais à déformation imposée,
- iii) des éprouvettes cylindriques TL2 et plates TP4 pour les essais de traction à vitesse de déformation imposée.

Les coupons sont des éprouvettes de 50 mm de longueur, de 10 mm de largeur et de 1 mm d'épaisseur.

L'éprouvette appelée "U-bend" est constituée d'une plaquette de 100 mm de longueur, de 10 mm de largeur et de 1 mm d'épaisseur, ce qui est à peu près l'épaisseur de la paroi des tubes de générateurs de vapeur. Cette plaque est cintrée et les branches sont amenées en position parallèle. Une vis maintient l'écartement des deux bords.

Pour les essais de traction lente, les éprouvettes utilisées sont de type TL2 (cylindriques). Du fait de la géométrie de certaines coulées, des éprouvettes plates (de type TP4) ont dû être utilisées. Elles ont été usinées par électroérosion et leurs dimensions sont indiquées sur la **Figure II.1** et sur la **Figure II.2**. Toutes les éprouvettes sont polies manuellement au papier abrasif jusqu'au grade 1200.



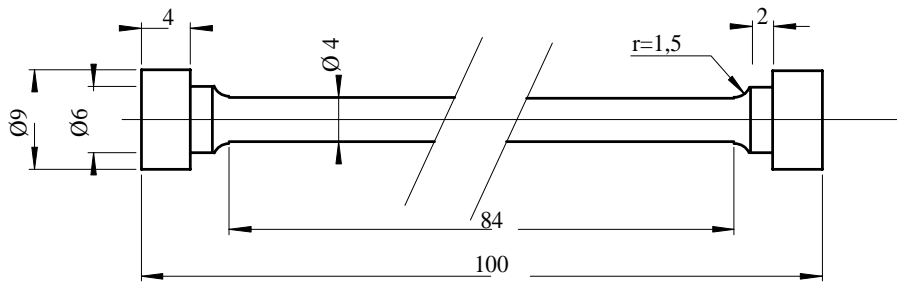


Figure II.1: Schéma de l'éprouvette de corrosion sous contrainte TL2 (côtes en mm).

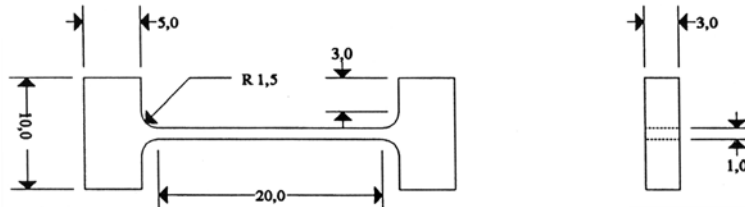


Figure II.2 : Schéma de l'éprouvette de corrosion sous contrainte TP4 (côtes en mm).

Les C-Rings sont les éprouvettes utilisées pour les essais de CSC sur le tube industriel. On découpe une bague de 10 mm de haut sur le tube et on retire une section de 60° à cette anneau. Le C-Ring est contraint à l'aide d'une vis. Des anneaux en zircone placés entre la vis et le C-Ring évitent la corrosion galvanique. On réalise l'éprouvette selle de cheval à partir d'un demi-tube de longueur 110 mm. Le demi-tube est cintré à 45° sur une presse à l'aide d'une forme. Les deux branches sont ensuite ramenées en position parallèle et maintenue à l'aide d'une vis en acier inoxydable. Des anneaux en zircone placés entre la vis et l'éprouvette évitent la corrosion galvanique.

## 1.2 Essai de traction lente

Les essais de traction lente sont réalisés à une vitesse de déformation imposée de  $5 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$  pour permettre la synergie entre les sollicitations mécanique et chimique. Les autoclaves installés sur les bâtis d'essai ont un corps en Hastelloy C276 et ils ont une capacité de 1 litre. Les essais ont été effectués en milieu primaire simulé représentatif de celui des centrales REP à une température de 360°C, avec pour composition nominale : 1000 ppm d'acide borique et 2 ppm de lithine. La solution est désaérée à 125°C avec évaporation d'un volume d'eau représentant 20% du volume de la solution, puis 4 bars d'hydrogène sont introduits à 125°C.

## 1.3 Boucle d'essai

Les essais de corrosion sous contrainte à déformation imposée (U-Bends et selles de cheval) et de corrosion sont réalisés dans une boucle à recirculation de fluide (CORMET 2) à 360°C et 185 bars. Celle-ci est composée de :

- un autoclave d'un volume utile de 15 litres dans lequel circule le milieu primaire,
- un circuit de refroidissement et de détente du fluide véhiculant celui-ci jusqu'à la bache de réserve,
- un module pour la mise en pression et température permettant d'atteindre les conditions nominales d'essais,
- un circuit de conditionnement avec une centrale de mesure des paramètres chimiques dont l'hydrogène.

Le gradient de température mesuré à l'aide de thermocouples est seulement de 1° environ à l'intérieur de l'autoclave. Le milieu oxydant est une solution de milieu primaire type avec les caractéristiques chimiques suivantes : 1000ppm d'acide borique, 2,2 ppm de lithine et 30 cm<sup>3</sup>.kg<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>. La concentration en hydrogène dissous dans le milieu primaire est maintenue par une surpression de gaz dans la bache d'alimentation de la boucle. Les éprouvettes sont des U-bends. Des coupons ont aussi été placés dans la boucle. Les coupons servent à modéliser la corrosion généralisée. Les couches d'oxydes formées sur les coupons seront comparées aux couches d'oxydes formées en corrosion sous contrainte.

## 2. Microscopie électronique

La microscopie électronique regroupe deux techniques complémentaires : la microscopie électronique à balayage et la microscopie électronique en transmission.

### 2.1 Microscopie électronique à balayage

La surface des éprouvettes (U-Bends et plaquettes) est observée en MEB afin d'observer les couches d'oxydes formées en milieu primaire et la présence ou non de fissures de corrosion sous contrainte. Les éprouvettes de traction lente et U-bends sont découpées longitudinalement à mi-hauteur, enrobées puis polies. On observe alors une coupe transverse de l'U-bend au microscope électronique à balayage afin de déterminer la répartition, l'aspect et la profondeur maximale des fissures. Deux appareils ont été utilisés un LEO SUPRA35 équipé d'un canon à émission de champ pour l'observation et un LEO 435 pour l'analyse. La tension d'accélération pour les analyses EDX est de 15 keV. La taille de la poire d'interaction du faisceau électronique avec le matériau peut être calculée à l'aide de la relation d'Anderson, celle-ci est de l'ordre de 1,35 µm en prenant la densité d'un oxyde de chrome de type spinelle. Seul les mesures réalisées sur des cristallites dont la taille est supérieure à 1,5 µm pourront être prises en considération

### 2.2 Microscopie électronique en transmission (MET)

- Préparation des lames minces

Au cours de ce paragraphe, la méthode de préparation des lames minces en section transverse sur les fissures de corrosion sous contrainte va être présentée. Du fait de la géométrie spécifique des différentes éprouvettes et des phénomènes étudiés, la méthode de préparation des lames minces en section transverse utilisée pour la corrosion généralisée sera tout d'abord présentée, puis la méthode mise au point pour l'étude des fissures de CSC avec les spécificités liées aux géométries des différentes éprouvettes sera exposée.

#### *Préparation des lames minces en section transverse*

Cette méthode constitue la base de la méthode de préparation de l'ensemble des échantillons. De ce fait, les différentes étapes de cette méthode seront rappelées ici.

Deux parallélépipèdes de 5 mm de longueur et de 2,5 mm de largeur sont découpés, assemblés à chaud (80-100°C) avec de la résine époxy GATAN G1. L'épaisseur de ce « sandwich » est ajustée par polissage mécanique à 2 mm d'épaisseur, inséré dans un insert puis dans un cylindre de 3 mm de diamètre et enfin collé à chaud (**Figure II.3**).

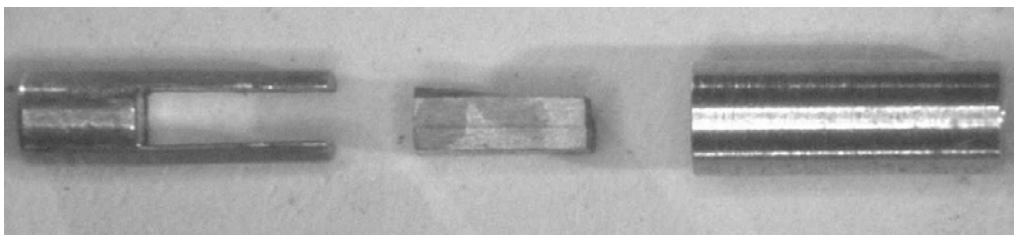


Figure II.3: Collage du montage à l'intérieur du cylindre en laiton.

Ces étapes permettent de limiter la quantité de résine utilisée, ce qui améliore sa résistance mécanique. En effet, celle-ci s'amincit plus vite que le métal sous le bombardement ionique. Le choix du matériau pour l'insert et le cylindre est fonction du matériau étudié et il ne doit être ni trop « dur » ni trop « mou » par rapport à celui-ci. Une étude préalable menée à EDF a montré que le laiton constituait un bon compromis pour les alliages à base de nickel. Des disques de 200 à 250  $\mu\text{m}$  d'épaisseur sont ensuite découpés, polis mécaniquement avec différents grades de papier SiC. Le polissage mécanique final est réalisé avec du papier SiC grade 2400, l'épaisseur de la lame mince est alors comprise entre 70 et 80  $\mu\text{m}$  (**Figure II.4**).



Figure II.4: Image par MEB de la surface d'une lame mince après polissage mécanique du disque et après avoir creuser une cuvette à l'aide du dimple grinder.

Une cuvette est ensuite réalisée à l'aide d'un "dimple grinder" (GATAN, modèle 656). La lame est collée sur un plot et une roue en bronze est utilisée afin de creuser une cuvette au niveau des couches d'oxydes (**Figure II.5**). L'épaisseur résiduelle de la lame mince au fond de la cuvette est alors de 20  $\mu\text{m}$ . La cuvette est alors élargie avec une roue en bronze de 20 mm de diamètre, afin de pouvoir diminuer les angles des faisceaux lors de l'amincissement ionique. Le polissage miroir final est obtenu à l'aide d'un feutre imbibé d'alumine.

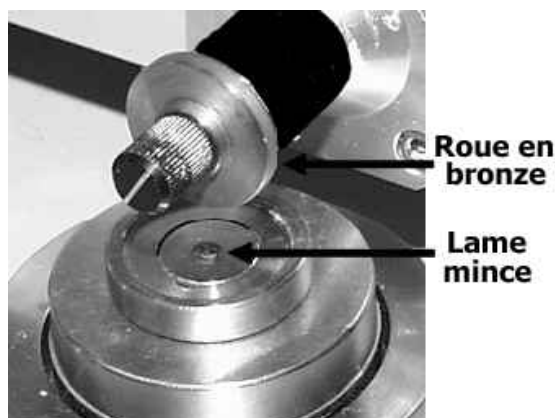


Figure II.5 : Montage de la lame mince et de la roue en bronze sur le dimpler

La lame mince est ensuite placée dans un amincisseur ionique (GATAN PIPS) avec des faisceaux d'ions focalisés au centre de la cuvette. Les faisceaux sont réglés avec des conditions de fonctionnement optimisées, un des faisceaux d'ions incidents fait un angle de  $+4^\circ$  avec la surface de lame mince, l'autre faisceau fait un angle de  $-3^\circ$  avec la surface de lame mince. La présence d'une caméra numérique offrant un grandissement numérique de X1000 permet de contrôler avec précision le percement de la lame.

### *Préparation des lames minces en section transverse sur les fissures de CSC*

L'objectif de cette méthode de préparation était de pouvoir simultanément les oxydes de surfaces et les oxydes formés dans les fissures de CSC. Certaines étapes de la méthode de préparation des lames minces en section transverse ont dues être complétées pour atteindre cet objectif et cela non seulement en fonction de la géométrie des éprouvettes de CSC, mais aussi en fonction de la taille des fissures de CSC.

Dans la suite de ce paragraphe, la méthode de préparation des lames minces en section transverse sur les fissures va être illustrer avec une éprouvette de CSC de type U-bend. La première étape consiste à effectuer une imprégnation de la fissure à chaud sous vide à l'aide de résine thermodurcissable (Gatan G1), afin de ne pas abîmer le fond de fissure lors des opérations de découpes. Pour cela, l'éprouvette est chauffée à  $80^\circ\text{C}$  et de la colle est déposée sur la surface externe de l'U-bend. A cette température, la résine est très fluide ce qui facilite sa pénétration dans la fissure. L'éprouvette est alors mise dans une étuve sous vide à une température de  $60^\circ\text{C}$ , pendant une demi-journée.

Deux parallélépipèdes sont découpés à l'aide du scie à fil diamantée, un au niveau de l'apex du U-bend là où la contrainte est maximale et l'autre juste à côté. La **Figure II.6** représente les phases de découpe de l'U-bend. Les deux morceaux sont ensuite collés avec de la résine GATAN G1 face externe contre face externe. On place alors le tout à l'étuve sous vide, une nuit à  $60^\circ\text{C}$ .

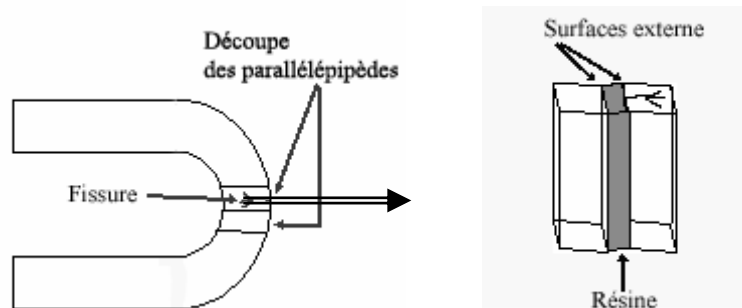


Figure II.6: Découpe de deux parallélépipèdes sur un U-bend.

Comme précédemment, un montage avec un cylindre en laiton et les parallélépipèdes est fabriqué, des disques sont découpés. et polis mécaniquement jusqu'à une épaisseur de  $70\ \mu\text{m}$ . Le "dimple grinder" est utilisé, la lame est collée sur un plot et elle est polie à l'aide de la roue en feutre utilisée avec une suspension d'alumine. La lame est observée par MEB afin de déterminer précisément la position des fissures de CSC. Puis, la lame est décollée et elle est recollée sur l'autre face. Une roue en bronze de  $15\ \text{mm}$  de diamètre est alors utilisée afin de creuser une cuvette au niveau du fond de fissure repérer précédemment. L'épaisseur de la lame mince au fond de la cuvette est alors inférieure à  $20\ \mu\text{m}$ . La cuvette est alors élargie avec une roue en bronze de  $20\ \text{mm}$  de diamètre. Le polissage miroir final est obtenu à l'aide d'un feutre imbibée d'alumine de  $0,5\ \mu\text{m}$ .

La lame mince est ensuite placée dans l'amincisseur ionique. Afin de visualiser les fissures au cours de l'amincissement, le l'amincisseur utilisé est équipé d'une caméra numérique. Les fissures apparaissent comme étant un contraste noir sur du blanc (métal) à l'écran vidéo. Ce système vidéo permet de suivre précisément l'avancée du trou provoqué par le faisceau d'ions par rapport à la fissure. L'amincissement est arrêté lorsque les bords du trou se situent alors au niveau de la fissure. Des micrographies optiques sont faites sur la lame mince afin de pouvoir repérer les fissures pouvant être observées au microscope électronique à transmission. Des observations sont alors faites en microscopie électronique en transmission. Puis, la lame mince est remise dans l'amincisseur ionique afin de déplacer la zone observable jusqu'au niveau du fond de fissure.

*Préparation des lames minces en section transverse sur les fissures de CSC de traction lente*

La préparation de lames minces en section transverse sur les éprouvettes de traction lente cylindriques n'est pas évidente. C'est pourquoi, seul les éprouvettes de traction lente plates ont été utilisées au cours de cette étude. La méthode de préparation de lame mince exposée ci-dessus a été utilisée. Seule, l'étape de découpe préliminaire est particulière à ce type d'éprouvettes. Une première découpe est faite à 2,5 mm du faciès de rupture, ce petit morceau constitue le premier parallélépipède du montage. Puis une deuxième découpe est faite à 2 mm de la première (deuxième parallélépipède). Ensuite, les côtés du parallélépipède sont polis et 500  $\mu\text{m}$  sont retirés. Cette étape est réalisée en essayant de mettre une fissure de CSC la plus au centre possible (observations optiques). La plupart des zones observées au MET se situent à une distance de 1 à 2 mm du faciès.

*Préparation des lames minces en section transverse sur les fissures de fatigue*

Une fissure de fatigue a été observée en utilisant cette méthode de préparation (voir Annexe A) afin de déterminer si la méthode de préparation était susceptible d'introduire des artefacts. L'aspect de la fissure observée au MET est tout à fait comparable à l'allure des faciès de rupture vu au MEB. De même, la structure de dislocations observée jusqu'à 100nm de la fissure ne est pas différente de celle observée au cœur du matériau. Il en résulte que la méthode de préparation des lames minces mise au point pour l'observation des fissures par MET ne semble pas introduire d'artefact important.

- Microscope électronique à transmission

Le microscope électronique à transmission utilisé pour faire ces observations est un Philips TECNAI 200 kV, celui-ci est équipé d'un canon à émission de champ (FEG). La source d'électrons du FEG est une pointe fonctionnant en mode Schottky, les électrons sont libérés par effet tunnel grâce à un champ électrique très intense. La pointe est un cristal de tungstène orienté selon  $\langle 100 \rangle$  et couvert d'une fine couche de zircone (oxyde de zirconium), chauffée à 1800K. La couche de zircone diminue la valeur de la fonction de travail du tungstène, c'est à dire la fonction qui détermine l'énergie nécessaire pour qu'un électron passe du tungstène dans le vide. Le microscope est équipé de systèmes d'analyses à savoir un spectromètre de rayon X en dispersion d'énergie et un système d'imagerie filtrée en énergie GIF. Ce dernier permet, soit de faire de la spectroscopie de perte d'énergie, soit de l'imagerie filtrée en énergie.

En mode STEM, les images sont acquises en balayant un faisceau condensé sur l'échantillon et en récupérant le signal en chaque point. Dans ce mode, les images en champ clair et en champ sombre sont acquises en même temps. Car, le signal en champ clair

(faisceau transmis) est collecté par un détecteur central, alors qu'un détecteur annulaire détecte les faisceaux diffractés.

Le microscope est équipé d'un détecteur HAADF (High Angle Angular Dark Field : champ sombre annulaire aux grands angles). Cette technique est utilisée en mode STEM, un détecteur annulaire collecte les faisceaux diffractés à plus de 50mrad. Le contraste en HAADF présente l'avantage de dépendre de la masse atomique des éléments traversés par le faisceau incident. Il ne dépend que faiblement de la focalisation et des effets de diffraction dynamiques. La résolution des images STEM est limitée par la taille du faisceau incident. Les analyses EDX ont été effectuées en mode STEM, la sonde utilisée avait une taille de 1 nm à 1,5 nm à mi-hauteur. Ces analyses permettent de connaître la composition chimique des couches d'oxydes formées sur les alliages modèles. Afin d'optimiser le nombre de rayons X détecté, l'échantillon doit être systématiquement incliné de 20°. Généralement, les interfaces métal / oxyde analysées n'étaient pas parallèle au faisceau incident. De nombreux profils EDX illustrent ce manuscrit, un profil correspond à une succession de pointés acquis pendant une durée  $t$  et espacé d'une distance  $L$ . Dans la quasi-totalité des profils présentés, la durée par pointé est comprise entre 60 et 120 secondes. Entre deux pointés, une image est acquise en une courte durée par le logiciel pour corriger la dérive de l'échantillon. La **Figure II.7** présente un profil EDX acquis selon la flèche rouge sur une inclusion. Le profil correspond à 45 pointés acquis pendant 60 s, distants de 10 nm. Les quantifications ont été faites par la méthode de Cliff-Lorimer.

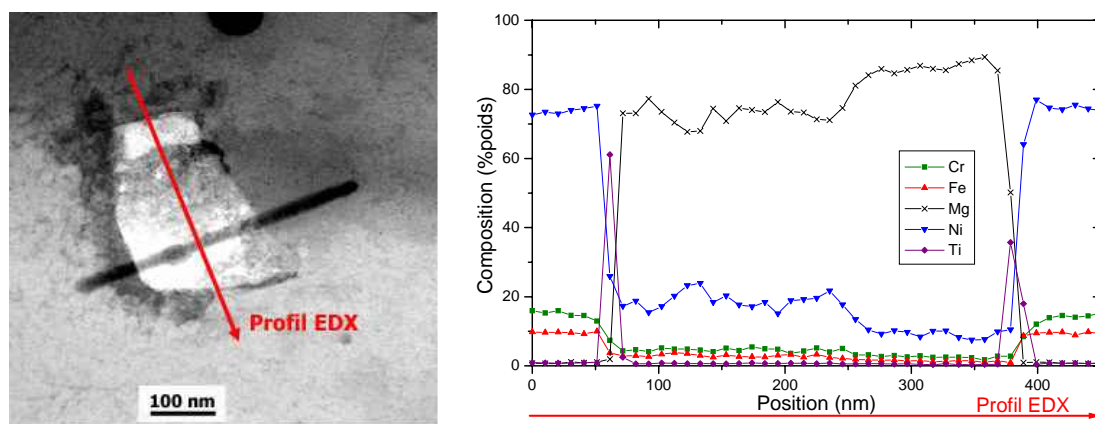


Figure II.7 : Image en champ clair d'une inclusion d'oxyde de magnésium : le profil de composition est réalisé selon la flèche rouge (le signal de l'oxygène n'a pas été pris en compte).

La plupart des oxydes formés à la surface des alliages base nickel sont de type spinelle. Les oxydes spinelles ont pour formule générale  $AB_2O_4$  où A et B sont respectivement des cations bivalents et trivalents. La structure spinelle consiste en un réseau cubique d'atome d'oxygène, avec les atomes métalliques distribués dans la moitié des sites octaédriques et dans un huitième des sites tétraédriques. Le groupe d'espace est  $Fd3m$ . En diffraction électronique, cette structure peut être différenciée de la structure NiO de type NaCl à l'aide de l'axe de zone  $[110]$  (Figure II.8).

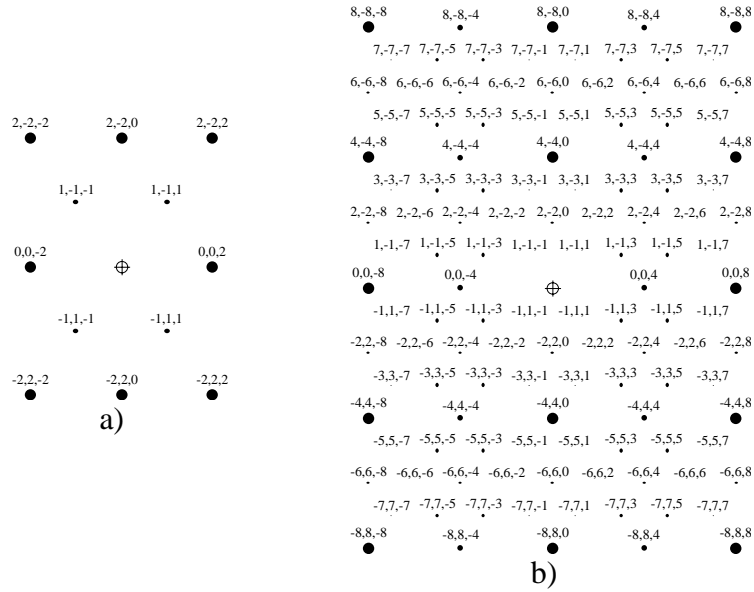


Figure II.8 : Simulation des clichés de diffraction de la structure NiO (a) et spinelle  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (b) le long de l'axe de zone [110] à l'aide du logiciel Carine de cristallographie [CAR04].

Les électrons du faisceau subissent des pertes d'énergie par interaction avec la matière en traversant l'échantillon. Les pertes d'énergies de plus de 50 eV correspondent à l'excitation de niveaux profonds (K, L, M). Le spectre se compose d'un fond continu décroissant sur lequel se superpose des pics caractéristiques des éléments présents dans la zone traversée par les électrons. En plaçant une fente à une perte d'énergie caractéristique, on obtient une image à cette énergie de l'élément mais aussi du fond continu. Pour avoir, seulement l'image filtrée en énergie d'un élément, il faut combiner trois images : deux images avant le pic caractéristique de l'élément, afin de modéliser le fond continu au niveau du pic et une image au niveau du pic. Le logiciel Digital Micrograph est utilisé pour traiter ces trois images afin d'obtenir l'image filtrée en perte d'énergie de l'élément désiré. Quelques images ont été réalisées en mode ratio; ce qui correspond à un rapport d'intensité entre deux images, une correspondant au seuil caractéristique l'autre à une énergie juste inférieure au seuil.

### 3. Spectrométrie de masse des ions secondaires

La spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) est une technique de microanalyse. Le principe consiste à bombarder la surface d'un échantillon par des particules primaires (ions Cs, O, Ar...) sous vide. L'interaction du faisceau primaire avec l'échantillon provoque l'émission d'ions secondaires. Ces ions sont collectés dans un spectromètre de masse qui va les filtrer en fonction de leur rapport masse sur charge. Il est possible d'obtenir plusieurs types d'informations : des profils d'analyses au niveau du cratère, des spectres de masse, des images de la répartition des ions secondaires à la surface de la zone analysée au fur et à mesure de l'abrasion en mode RAE (Resistive Anode Encoder) et des images en mode balayage. Les analyses SIMS ont été effectuées sur un CAMECA IMS 4F équipé d'une électronique 6F, à l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse par C. ARMAND.

## 4. Autres techniques

### 4.1 Métallographie

- Alliage base nickel avec une teneur en chrome comprise entre 15% et 30%

Une attaque électrochimique est réalisée à l'aide d'une solution d'acide orthophosphorique diluée à 10% dans l'eau sous 3,5 volts pendant 30 à 120 secondes pour révéler la structure. Les observations sont effectuées avec un microscope optique.

- Alliage base nickel avec une teneur en chrome comprise entre 5% et 10%

Les attaques électrochimiques utilisées pour les alliages 600 et 690 ne permettent pas de révéler la microstructure des alliages à faible teneur en chrome. Avant l'attaque chimique, un polissage ionique est nécessaire pour retirer la couche écrouie introduite pendant le polissage mécanique. Une attaque à l'eau régale glycinée a été utilisée.

### 4.2 Essais de traction

L'objectif des essais de traction réalisés à l'air est de déterminer les caractéristiques conventionnelles ou rationnelles de traction. Les éprouvettes sont de type cylindrique et plate pour les alliages modèles. Les essais ont été effectués à température ambiante et à 350°C. Pour vérifier la température de l'essai, trois thermocouples sont placés sur l'éprouvette (1 au milieu et 2 sur les congés). Pour déterminer la limite conventionnelle d'élasticité à 0,2%, une première montée en charge est effectuée en pilotant la machine en déformation par l'extensomètre avec des vitesses de mise en charge de  $12 \cdot 10^{-3} \text{ mn}^{-1}$  à température ambiante et  $3 \cdot 10^{-3} \text{ mn}^{-1}$  à 350°C. suivi d'un déchargement. Puis, l'éprouvette est rechargée en mode d'asservissement position (pistons) jusqu'à rupture, afin de déterminer la résistance à la traction ( $R_m$ ). La vitesse de mise en charge est de  $0.4 \text{ mn}^{-1}$  à température ambiante et  $0,2 \text{ mn}^{-1}$  à 350°C. Le module d'élasticité est déterminé au niveau de la première montée en charge.





- La précipitation dans l'alliage 600

Les précipités pouvant être présents sont principalement des carbures de chrome, des nitrides de titane ou des carbonitrides de titane. Aux joints de grains dans l'alliage 600, les carbures de chrome sont le plus souvent de types  $M_7C_3$ , ayant un réseau pseudo hexagonal [GAR93]. Ces carbures peuvent être aussi intragranulaires. Le cristal élémentaire est constitué de 56 atomes métalliques et de 24 atomes de carbone. Les précipités  $M_7C_3$  ont souvent une forme de fougère au début de leur croissance et ils peuvent recouvrir la totalité des joints de grains. Lorsque la durée de traitement thermique augmente, la précipitation intergranulaire devient discrète et les précipités adoptent une forme quasi sphérique.

Les inclusions de types oxydes ou sulfures sont normalement rarement rencontrées à cause du mode d'élaboration. Le mode de désoxydation consiste en l'ajout d'aluminium puis de titane. L'alliage contient donc des précipités de TiN. Les précipités TiN sont considérés comme insolubles, leur taille est de quelques micromètres. Dans l'alliage 600, les précipités TiCN ont la même structure que les précipités  $M_{23}C_6$  (cfc). Les carbonitrides de titane ont une forme de pavés de quelques micromètres de large, ils sont essentiellement composés de titane et d'azote [TOT87]. Il a aussi été observé des inclusions polygonaux dans l'alliage 600, ce sont des carbures de titane, leur taille varie de 0,2 à 0,5  $\mu m$  [BER74]. En cas de présence du bore dans l'alliage 600, des précipités  $Ni_{23}B_6$  apparaissent.

- La précipitation dans l'alliage 690

Dans l'alliage 690, les précipités de types  $M_7C_3$  sont rares [COR81]. Ces carbures ont alors une forme globulaire avec une taille d'environ 500 nm et ils sont intragranulaires. La majorité des précipités dans l'alliage 690 sont des  $M_{23}C_6$  qui ont un réseau cubique à face centrées de paramètre de maille  $a=1.06nm$  [BRU87, DUF66, TSA87, KAI89, GAR85, LEW65]. Chaque carbure a une relation d'épitaxie avec un des grains. Le joint de grains migre avec la croissance du précipité, il est un court-circuit de diffusion pour les atomes en substitution [SIN68]. De plus, il semble que les jonctions triples soient d'excellents sites de croissance des carbures. Les analyses EDX au MET ont montré que le métal M est principalement du chrome auquel s'ajoute 8% de Ni et 4% de Fe. La forme des précipités dépend de leur positions. S'ils sont intragranulaires leur forme est globulaire, ils sont allongés en position intergranulaire. Leur taille varie entre 50 nm et 2  $\mu m$ .

L'alliage 690 contient des précipités de titane TiN ou Ti(C,N) de structure cfc [DUT99] et de taille micrométrique. Leur analyse révèle qu'ils sont composés d'éléments métalliques Ti, Cr et des traces de Ni et de Fe avec de l'azote du carbone et du bore [NOR91]. Il a été observé une ségrégation de bore et de silicium à l'interface matrice précipités. Dans l'alliage 690, il existe aussi de précipités de type TiC (cfc) qui sont souvent globulaires et intragranulaires.

## 1.2 Origine et dénomination des produits de 15 à 30% Cr

L'aciériste TECPHY a fabriqué les alliages modèles à teneurs contrôlées en chrome (15, 20, 25, 27 et 30% poids) au cours de la thèse de J.D. MITHIEUX en 1995. Une partie de la caractérisation de ces matériaux a été obtenue par Mithieux [MIT97]. Les matériaux ont été livrés sous forme de barres ( $L = 1975$  mm,  $l = 62$  mm,  $e = 23$  mm). L'origine et le repérage des différents lots des matériaux modèles livrés sont indiqués dans le **Tableau II.2**.

Repère au magasin	N° de coulée	% de Chrome
B379	TC389	15%
B381	TC391	20%
B384	TC394	25%
B385	TC395	27%
B388	TC398	30%

Tableau II.2 : Origine et dénomination des coulées expérimentales.

La gamme de fabrication des coulées expérimentales consiste à prélever dans un lingot d'un diamètre de 140 mm, une ébauche carrée de 80 mm de côté. Des laminages à chaud successifs permettent d'obtenir une barre de 70 mm de largeur et 30 mm de hauteur. Un traitement thermique d'hypertrempe est alors fait (caractéristiques non fournies), suivi d'une traction à 20% à chaud. Un dernier traitement thermique d'hypertrempe (15mn à 1000°C) est réalisé suivi d'un refroidissement sous air. Enfin, la surface des barres est polie par polissage à la bande.

Dans la suite de ce manuscrit, les alliages ayant une teneur en chrome supérieure à 15% seront appelés les alliages à haut chrome, par opposition aux alliages à 5% et 10% de chrome appelés les alliages à bas chrome.

### 1.3 Origine et dénomination et origine des produits avec 5 et 10% Cr

Au cours de cette thèse, de nouveaux alliages ont été commandés à Tecphy avec des teneurs en chrome de 5 et 10%. L'origine et le repérage des différents lots des matériaux modèles livrés, sont indiqués dans le **Tableau II.3**.

Repère au magasin	N° de coulée	% de Chrome
ENSIACET	TD 283	5% bal. Ni
ENSIACET	TD 215	5% bal. Ni
ENSIACET	TD 216	10%

Tableau II.3 : Origine et dénomination des coulées à 5% et 10% de chrome.

Les alliages ont été obtenus par fusion au four électrique (procédé VAR). Un chutage est effectué pour éliminer le plus possible les retassures et les ségrégations. Un traitement thermique est effectué à 1150°C pendant 1 heure. Le forgeage est fait à l'aide d'un marteau pilon à 1060°C. Les barres ont une longueur de 1500 mm, une largeur de 100 mm et une épaisseur de 28 mm. Avant le laminage, les alliages sont mis dans un four chaud à 500°C, puis montés en 2 heures à 900°C et montés en 1 heure à 1150°C (maintien de 30 minutes). Le laminage à chaud est effectué en 5 passes à 1060°C. Les barres ont une longueur finale de 6000 à 7000 mm, une largeur de 100 mm et une épaisseur de 5 à 6 mm. Le dernier traitement thermique d'hypertrempe est effectué ainsi qu'un redressage.

### 1.4 Composition chimique des matériaux modèles

Les résultats des analyses chimiques données par le fournisseur et celles effectuées au département MMC sont donnés dans le **Tableau II.4**. On notera que les coulées à 15% (B379) et 30% (B388) de Cr répondent respectivement aux spécifications chimiques des alliages 600 et 690.

Repère	Analyse	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Co	Ti	Cu	Al	N	Fe
TD283	TECPHY	0,021	0,126	0,07	0,006	0,005	5,11	bal	0,028	0,005	0,024	0,015	0,0005	8,25
TD215	TECPHY	0,025	0,081	0,122	<0,001	<0,0030	4,96		<0,005	<0,005	0,024	0,014		15,38
TD216	TECPHY	0,027	0,107	0,074	<0,001	<0,0030	10,02	bal	0,007	<0,005	0,013	0,012		10,55
B 379	TECPHY	0,019			0,0009	<0,0030	14,96	bal	<0,005	0,24		0,07	0,006	10,07
	EMA	0,021	<0,01	<0,01	<0,001		15	bal	<0,01	0,25	<0,01	0,07		10,3
B 381	TECPHY	0,02			0,0009	0,0082	19,98	bal	<0,005	0,24		0,07	0,002	10,11
	EMA	0,022	<0,01	<0,01	<0,001		19,85	bal	<0,01	0,25	<0,01	0,07		10,3
B 384	TECPHY	0,017			0,0009	0,0081	24,99	bal	<0,005	0,24		0,09	0,001	10,12
B 385	TECPHY	0,017			0,001	0,0088	27,13	bal	<0,005	0,24		0,08	0,001	10,19
	EMA	0,019	0,1	<0,01	<0,001		26,55	bal	<0,01	0,25	<0,01	0,07		10,2
B 388	TECPHY	0,019			0,0009	0,009	30,01	bal	0,004	0,24		0,08	0,002	10,13

Tableau II.4 : Composition chimique des barres (% en poids), TECPHY : nom du fabricant, MMC : département de recherche d'EDF ayant effectué des analyses.

Les éprouvettes utilisées au cours de cette étude ont été prélevées dans l'épaisseur de ces barres à différentes profondeurs (au minimum à 1 mm de profondeur). L'homogénéité de la composition chimique dans l'épaisseur de la barre a été vérifiée par fluorescence X en prélevant par électroérosion dans l'épaisseur de la barre 14 disques de 1 mm d'épaisseur. Les pourcentages massiques indiqués sont la moyenne de deux mesures par disque. Seuls les éléments mineurs dont la teneur fluctuait ont été indiqués sur la **Figure II.10**. Aucune hétérogénéité n'a été mesurée sur les éléments majeurs, seul le silicium a une teneur qui fluctue légèrement (**Figure II.10**).

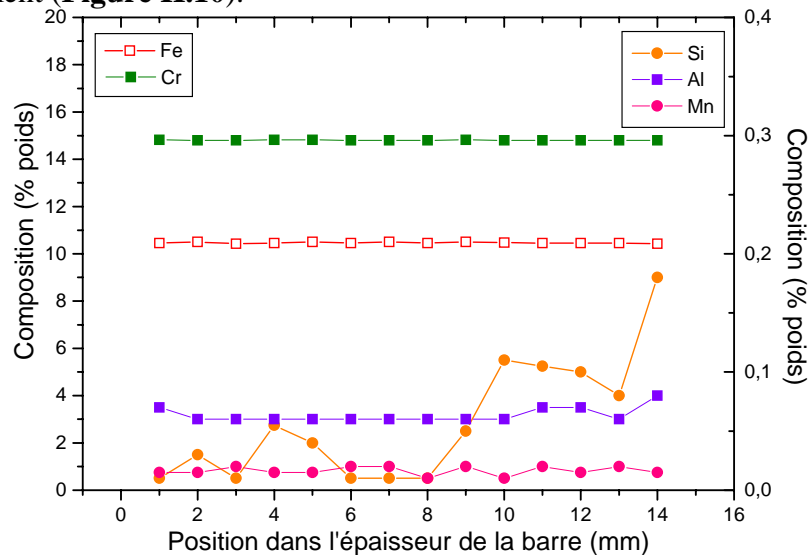


Figure II.10 : Analyses par fluorescence X de l'homogénéité de la composition chimique dans l'épaisseur de la barre B379.

### 1.5 Traitement thermique et microstructures

La microstructure des alliages modèles à l'état de réception et plus particulièrement la précipitation évolue avec la teneur en chrome. Afin de pouvoir effectuer des comparaisons dans des conditions équivalentes, des traitements thermomécaniques ont donc été effectués afin de produire les structures complémentaires (bas chrome avec carbures intragranulaires, haut chrome avec carbures intergranulaires). Les traitements thermomécaniques retenus pour avoir des microstructures équivalentes pour toutes les teneurs en chrome sont rassemblés dans le **Tableau II.5** avec les résultats des observations métallographiques (**Figure II.13**) commentées ci-dessous. Pour les alliages à bas chrome, aucune attaque métallographique révélant les précipités n'a permis de révéler la précipitation de ces alliages. Seule une attaque à l'eau régale glycinée qui attaque la matrice a permis de révéler la structure des grains (**Figure II.11**).

Teneur en chrome (% pds)		5%	10%	15%	20%	25%	27%	30%
Repère		283	216	B379	B381	B384	B385	B388
Etat de réception  ER	Taille de grains (AFNOR)	8	9	6-7	6-7	7-8	7-8	7-8
	Recristallisation			Oui	Oui	Partielle	Partielle	Partielle
	Précipitation	aucune	aucune	Inter (I)	Inter (I)	Intra (II)	Intra (II)	Intra (II)
Etat traité thermiquement  TT ou LAM+TT	Traitements			Laminage 50% + 2h 820°C	Laminage 50% + 2h 750°C	30 mn 1050°C	30 mn 1050°C	30 mn 1050°C
	Taille de grains (AFNOR)			7-8	7-8	6-7	7-8	6--8
	Recristallisation			Partielle	Partielle	Oui	Oui	Partielle
	Précipitation			Intra (II)	Intra (II)	Inter (I)	Inter (I)	Inter (I)

Structure I : carbures intergranulaires

Structure II : carbures intragranulaires sur un ancien réseau de joints de grains

Tableau II.5 : Microstructure et précipitation des alliages modèles.

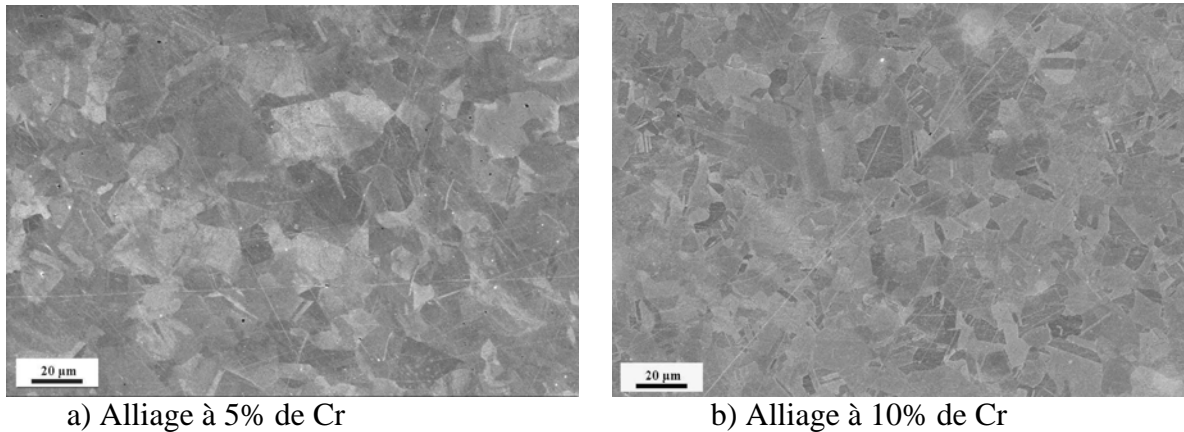


Figure II.11 : Observations au MEB de la microstructure des alliages modèles à 5% et 10% de chrome (attaque à l'eau régale glycinée).

L'utilisation du MEB a été rendue nécessaire pour obtenir des images avec une gamme de contraste importante. Aucune précipitation n'a été observée exception faite de quelques inclusions sur ces clichés (**Figure II.11**). Une étude en microscopie électronique en transmission de ces coulées a donc été réalisée. Les lames minces ont été préparées par amincissement électrochimique afin d'obtenir de grandes zones observables. Ces observations n'ont pas révélé de précipitation (**Figure II.12**). De plus, la composition chimique des joints de grains ne varie pas par rapport à la matrice. Il semble que la teneur en chrome de ces alliages n'est pas suffisante pour provoquer la précipitation de carbure à la température du traitement thermique final. Pour les alliages à bas chrome, la taille de grains diminue avec l'augmentation de la teneur en chrome.

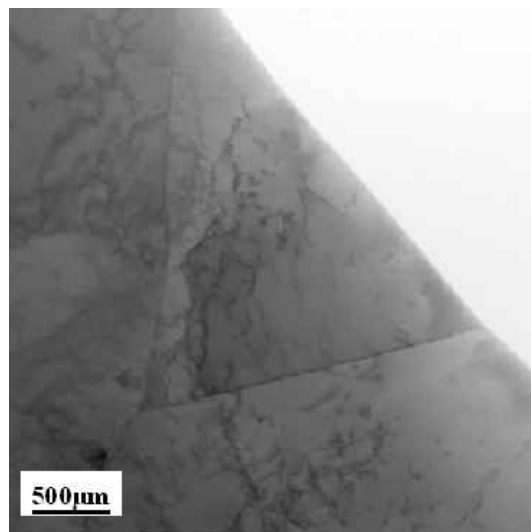
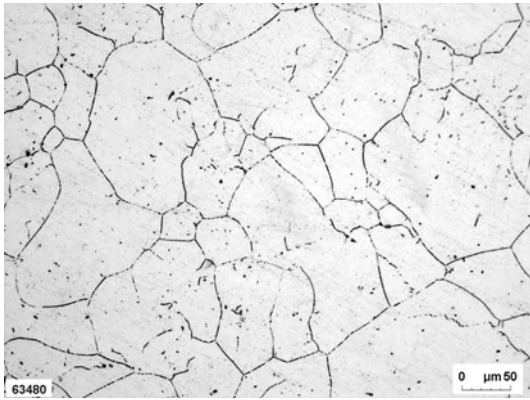
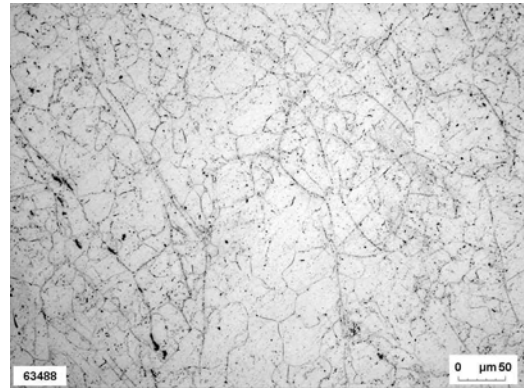


Figure II.12 : Image en champ clair au MET de la microstructure de l'alliage modèle à 5% de chrome.

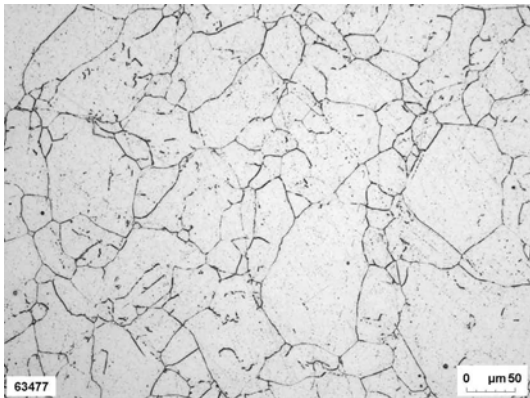
A l'état de réception, la recristallisation diminue pour les alliages à haut chrome avec l'augmentation de la teneur en chrome, elle devient partielle à partir de 25% de chrome (**Figure II.13**). La teneur en chrome a une influence sur la précipitation, elle passe de intergranulaire à intragranulaire à partir de 25% de chrome. Il est difficile de définir une taille de grains pour les coulées à 27% et 30% de chrome. En effet, la taille des grains varie entre les zones recristallisées et celles partiellement recristallisées. Mais, il semble que la taille de grains diminue légèrement avec l'augmentation de la teneur en chrome.



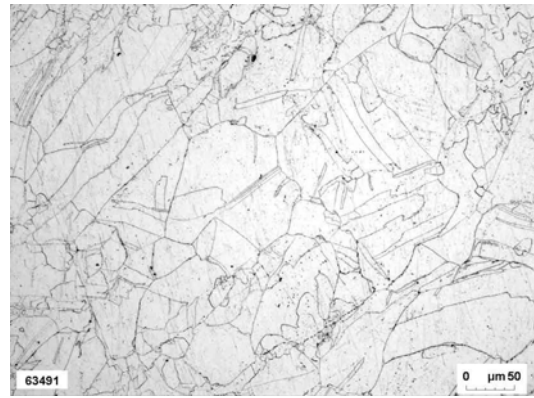
Alliage B379 (15% Cr) E.R.



Alliage B379 (15% Cr) LAM.+ T.T.



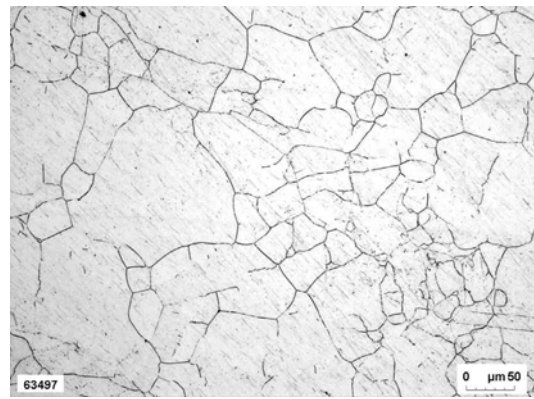
Alliage B381 (20% Cr) E.R.



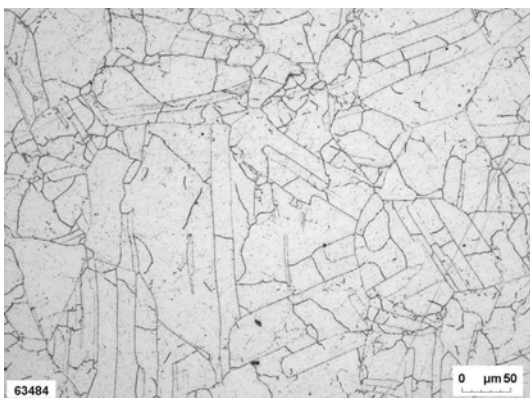
Alliage B381 (20% Cr) LAM. +T.T.



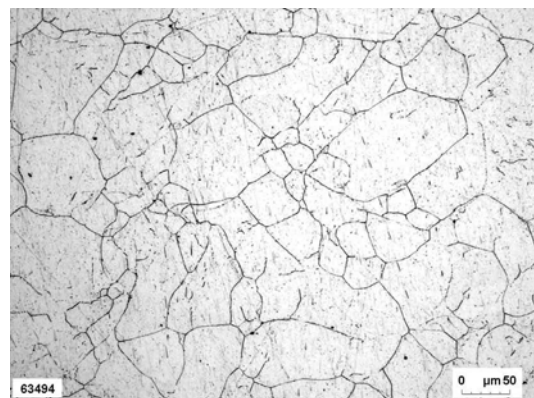
Alliage B384 (25% Cr) E.R.



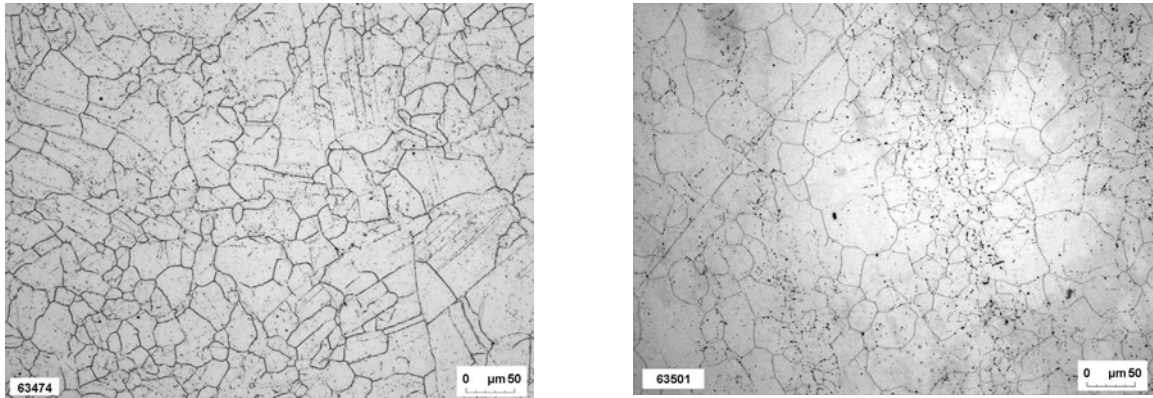
Alliage B384 (25% Cr) T.T.



Alliage B385 (27% Cr) E.R.



Alliage B385 (27% Cr) T.T.



Alliage B388 (30% Cr) E.R.

Alliage B388 (30% Cr) T.T.

Figure II.13 : Métallographie (attaque à l'acide orthophosphorique 10%) des alliages modèles de 15% à 30% de chrome dans l'état de réception (ER ; colonne de gauche) ou après traitement thermique (TT) ou thermomécanique (LAM+ TT, colonne de droite).

Les états obtenus à partir des traitements thermomécaniques permettent d'avoir des microstructures comparables pour toutes les teneurs en chrome (**Tableau II.5**) :

- une précipitation intergranulaire et une structure recristallisée, exception faite de la coulée à 30% de chrome qui est partiellement recristallisée.
- une précipitation intragranulaire et une structure partiellement recristallisée ;

L'alliage traité à 30% de chrome est recristallisé, mais il présente des bandes à gros grains avec une précipitation intergranulaire et des bandes à petits grains avec une précipitation mixte.

### 1.6 Caractéristiques mécaniques

Les caractéristiques mécaniques mesurées par traction à l'air des coulées à l'état de réception sont rassemblées dans le **Tableau II.6**. En l'absence de précipitation pour les alliages à bas chrome, la limite d'élasticité à 20°C diminue avec la teneur en chrome, alors que la limite et l'allongement à la rupture augmentent. Pour les alliages à haut chrome, la limite d'élasticité et la contrainte maximale qui est égale dans notre cas à la limite à la rupture ( $R_m$ ), augmentent avec la teneur en chrome. L'allongement à la rupture n'évolue pas dans cette gamme de concentration de chrome. Pour un même type d'éprouvette (**Tableau II.6**) la limite à la rupture de l'alliage à 15% de chrome (578 MPa) est inférieure à celle de l'alliage à 10% de chrome (641 MPa). En effet, les alliages à base nickel ne sont pas à durcissement structural, la limite à la rupture dépend du pourcentage de carbone en solution, de la taille de grains et de l'écrouissage.

Pour les alliages à bas chrome, la teneur en carbone augmente avec la teneur en chrome (cf. 1.4 Composition chimique des alliages base nickel). Comme aucune précipitation n'est observée sur ces alliages, le pourcentage de carbone en solution augmente donc, ce qui peut expliquer l'augmentation de la limite à la rupture.

Le saut des valeurs de limite à la rupture entre les alliages à bas et haut chrome réside premièrement dans le fait qu'ils n'ont pas suivi la même gamme de fabrication. Deuxièmement, une précipitation apparaît pour les alliages à haut chrome et le pourcentage de carbone total est plus faible dans ces dernières. Il est donc probable que la teneur en carbone soluble est plus faible dans les alliages à haut chrome.



## Chapitre II. Matériaux étudiés et méthodes expérimentales

A 360°C, seul la limite d'élasticité augmente avec la teneur en chrome. Les valeurs de l'allongement et de la limite à rupture sont dispersées et n'indiquent pas une variation importante par rapport à la teneur en chrome. La limite d'élasticité pour l'alliage 600 est hors des spécifications, pas celle de l'alliage 690. Par contre l'allongement et la limite à la rupture des alliages à 15% et 30% de chrome sont dans les spécifications (**Tableau II.8**).

% Cr	N°	Eprouvette	25°C			360°C		
			R <sub>p0,2</sub> (MPa)	R <sub>m</sub> (MPa)	A (%)	R <sub>p0,2</sub> (MPa)	R <sub>m</sub> (MPa)	A (%)
5%	283	PLT	378	567	39			
10%	216	PLT	304	641	43			
15%	B379	CYL	232	578	54			
15%	B379	CYL	190-205	561	56	159-167	515	56
20%	B381	CYL	210	605	56	162	527	58
25%	B384	CYL	239	632	55	174	523-545	42-57
27%	B385	CYL	236	627	55	176	523	39-56
30%	B388	PLT	264	657	53			
30%	B388	CYL	263	646	54	195-232	538	46-51

PLT : Eprouvettes plates

CYL : Eprouvettes cylindriques

Tableau II.6 : Caractéristiques mécaniques des alliages modèles à l'état de réception sur des éprouvettes cylindriques et sur des éprouvettes plates.

Le **Tableau II.7** présente les résultats de traction à 360°C sur les alliages modèles traités thermiquement. Seul l'alliage à 15% traité a une meilleure limite d'élasticité et à la rupture que le même alliage à l'état de réception. Les autres alliages traités ont des caractéristiques mécaniques plus faibles que ceux à l'état de réception (la recristallisation est plus complète). Il n'y a pas d'évolution de ces caractéristiques en fonction de la teneur en chrome.

% Cr	N°	360°C		
		R <sub>p0,2</sub> (MPa)	R <sub>m</sub> (MPa)	A (%)
15	B379TT	178	560	32-43
20	B381TT	-	-	-
25	B384TT	133-213	487	46
27	B385TT	161	427-526	46
30	B388TT	175	523	39

Tableau II.7 : Caractéristiques mécaniques à 360°C des alliages modèles traités thermomécaniquement sur des éprouvettes cylindriques (TC6).

	20°C			360°C		
	R <sub>p0,2</sub> (MPa)	R <sub>m</sub> (MPa)	A (%)	R <sub>p0,2</sub> (MPa)	R <sub>m</sub> (MPa)	A (%)
A600	> 240	> 550	> 30	> 190	-	-
A690	> 240 < 400	> 550	> 30	> 190	-	-

Tableau II.8 : Rappel des spécifications des caractéristiques mécaniques pour les produits massifs forgés ou laminés [RCC88].

D'après le **Tableau II.8**, la plupart de ces produits à l'état de réception ou TT ne satisfont pas aux spécifications (par exemple le R<sub>p0,2</sub> à chaud et à froid).

## 2. Tube

Le tube en Alliage 600 est un tube expérimental repéré U581 issu de la coulée NX8383. Le tube a été fabriqué par Valinox et présente un diamètre extérieur de 19,05 mm et une épaisseur de paroi de 1,09 mm.

### 2.1 Composition chimique

La composition chimique de l'alliage est conforme aux spécifications d'EDF contenues dans la RCC-M 4101, comme le montre le **Tableau II.9**.

		C	S	P	Si	Mn	Ni	Cr	Ti	Al	Fe	Cu	Co	N
	RCC-M 4101 Ed. 1988	0,01 à 0,05	< 0,015	0,025	< 0,5	1	72	14 à 17	< 0,5	< 0,5	6 à 10	< 0,5	< 0,1	
<b>U581</b>	analyse EMA	0,021	0,003	0,007	0,18	0,21	bal	15,2	0,3	0,26	8,95	0,015	0,020	0,0046

Tableau II.9 : Composition chimique du tube U581 (% pds), mesurée par fluorescence X et comparée à la spécification utilisée par EdF [RCC88].

### 2.2 Caractéristiques de traction

Les résultats des essais de traction sur le matériau sont présentés dans le **Tableau II.10**. On peut noter que la limite d'élasticité du tube est hors des spécifications. C'est un tube à faible limite d'élasticité.

	20°C			350°C		
	Rp <sub>0.2</sub> (MPa)	Rm (MPa)	A (%)	Rp <sub>0.2</sub> (MPa)	Rm (MPa)	A (%)
<b>RCC-M M4101 Ed. 1988</b>	275 450	550	30	>215		
<b>U581</b>	235	641	46	200	592	41

Tableau II.10: Caractéristiques mécaniques en traction du tube U581 comparée à la spécification utilisée par EdF [RCC88].

Le tube est à l'état mill-annealed. Il a subi comme dernières opérations le dressage et le vacublastage. Sa surface externe a été polie mécaniquement, afin de retirer une épaisseur de 17 µm. Le tube U581 a une précipitation intergranulaire et l'indice de la taille des grains est 6-7 (AFNOR). Il a des caractéristiques mécaniques trop basses par rapport aux spécifications

### 2.3 Caractérisation microstructurale du tube U581

- Surface externe du tube

D'après les examens métallographiques en coupes transverses, la structure de précipitation de ce tube est en majeure partie intergranulaire (**Figure II. 14**). On peut aussi noter de façon moindre, la présence de précipités intragranulaires.

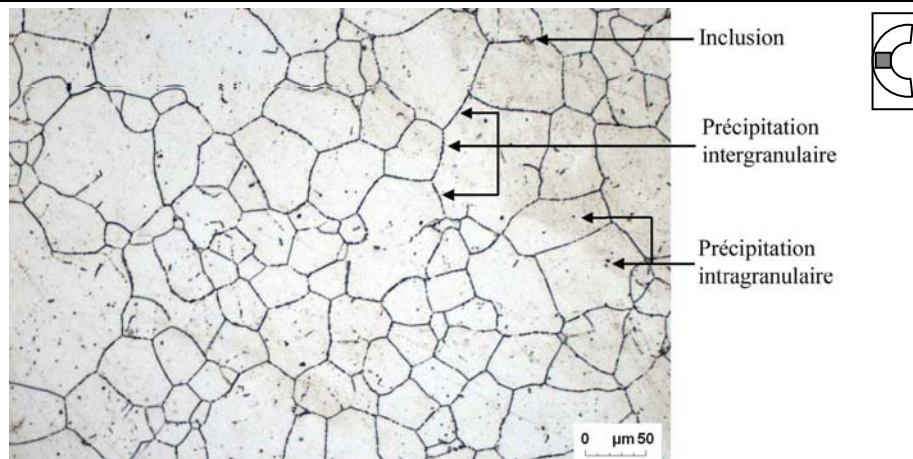


Figure II. 14 : Micrographie optique du tube U581 à cœur, coupe transverse.

A partir des observations au microscope optique, on ne note aucune particularité de microstructure près de la surface externe du tube (**Figure II.15**). Par contre, les examens au microscope électronique en transmission révèlent l'existence d'une couche en surface externe du tube, très écrouie. Cette couche est constituée de petits grains plus ou moins bien définis (**Figure II.16**). Cette couche a une épaisseur d'environ 3 µm.

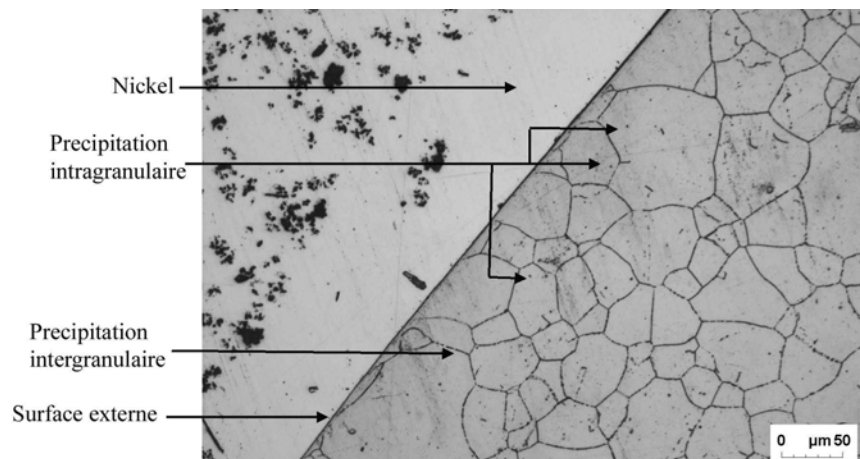


Figure II.15 : Surface externe du tube U581 (attaque orthophosphorique).

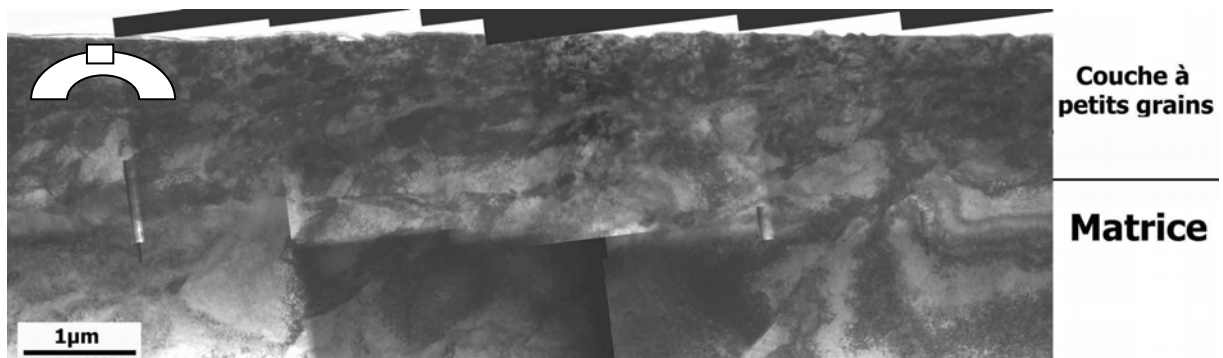


Figure II.16 : Couche à petits grains à la surface du tube U581 à l'état de réception (Champ clair).

Un enrichissement en silicium et en aluminium est détecté en extrême surface, sur une profondeur de 25 nanomètres (**Figure II.17**).

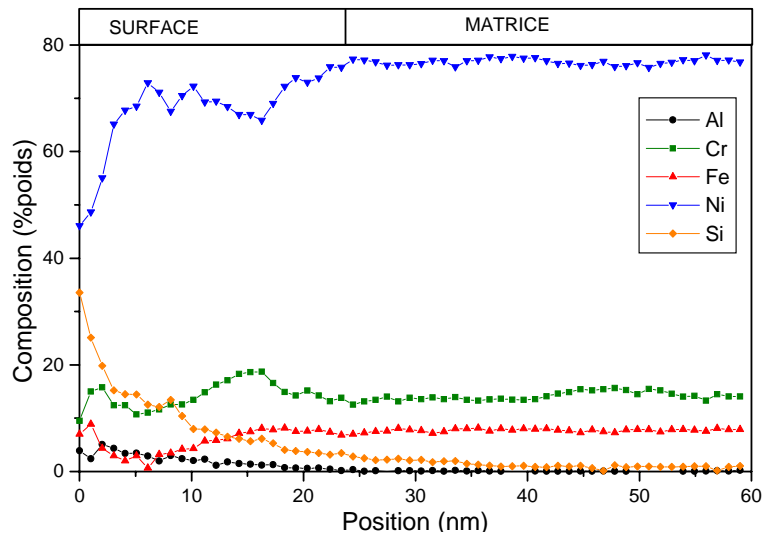


Figure II.17: Profil EDX en mode STEM de la surface externe du tube.

L'enrichissement en silicium et en aluminium en extrême surface n'est pas surprenant car le tube a subi un polissage mécanique, comme dernière opération de traitement de surface, mais le type de polissage (sablage ou bande) n'est pas précisé sur le procès verbal de livraison. Cette couche à petits grains provient donc vraisemblablement du polissage mécanique. Il est notoire qu'un polissage mécanique provoque l'apparition d'une couche écrouie en surface. Cet écrouissage peut conduire à la formation de cette couche « à petits grains » soit directement par la mise en cellules des dislocations, soit par la recristallisation de la zone écrouie (par exemple au cours de traitement thermique ou d'une excursion à haute température).

- Surface interne du tube

Les examens en microscopie optique n'ont pas révélé la présence d'une couche à petits grains en surface interne des tubes (**Figure II.18**). L'observation au MEB de la surface interne du tube révèle des sillons alignés dans le sens longitudinal (**Figure II.19**). Ces sillons résultent de l'insertion des mandrins à l'intérieur du tube au cours du laminage à pas de pèlerin.

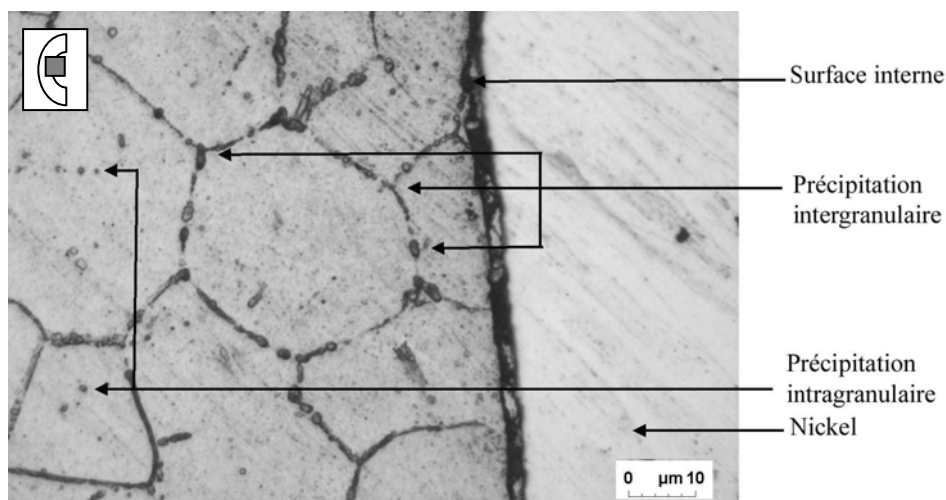


Figure II.18 : Surface interne du tube U581 (attaque orthophosphorique).

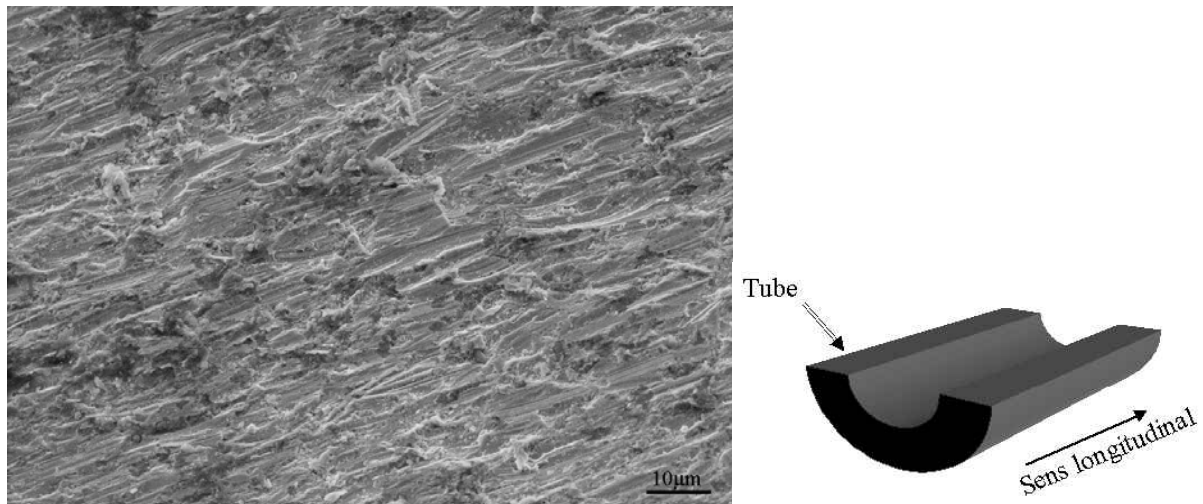


Figure II.19 : a) Image MEB de la surface interne du tube U581, b) schéma représentant le positionnement du tube au cours de l'observation.

La surface interne du tube a aussi été observée sur des lames minces en section transverse par MET. Les observations confirment que la surface du tube est très accidentée (**Figure II.20**). De plus, de nombreuses impuretés sont présentes : des particules d'oxydes et des inclusions. Ces impuretés sont riches en aluminium, en silicium, en magnésium, en calcium, en soufre ou en titane. Les inclusions présentes à la surface du tube peuvent être attaquées par le milieu et relâcher ces impuretés. Or, le soufre par exemple pourrait avoir un effet néfaste sur la fissuration.

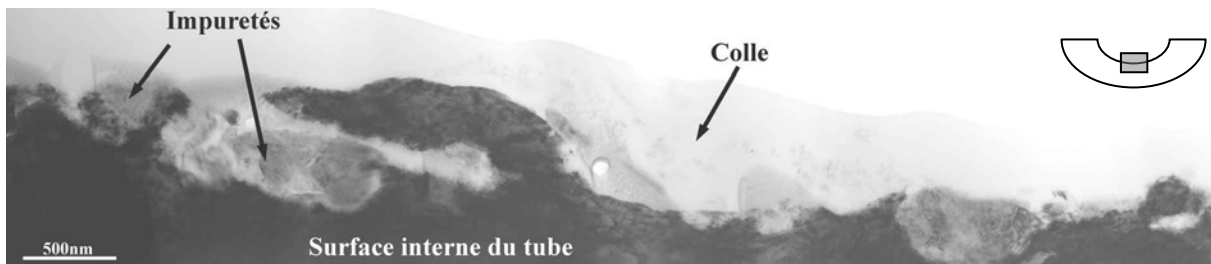


Figure II.20 : Observation au MET de la surface interne du tube.

Les micrographies prises au MET révèlent des endommagements sur plusieurs centaines de nanomètres de profondeur à la surface interne du tube (**Figure II.21**). Un profil EDX a été réalisé à travers un de ces endommagements (suivant la flèche rouge, **Figure II.21**). Cet endommagement contient du titane, du silicium et de l'aluminium.

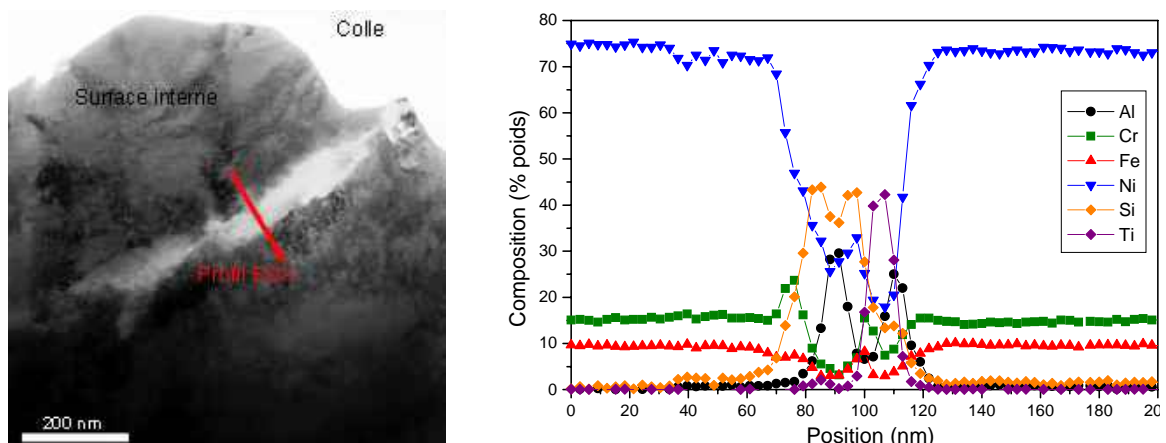


Figure II.21 : Image de la surface interne du tube, profil EDX d'un défaut de surface.



- Matrice
- Inclusions

De nombreuses inclusions ont été observées par MET. Les inclusions les plus nombreuses sont des oxydes de magnésium (**Figure II.22 : a**). Leur dimension est de plusieurs centaines de nanomètres. Les clichés de diffraction permettent de dire que ces inclusions ont une structure de type NaCl avec un paramètre de maille de 0,42 nm. Elles peuvent être entourées par d'autres inclusions riches en titane. Par exemple, la **Figure II.22 :b** montre une inclusion de type MgO dans une inclusion riche en titane. L'inclusion de type MgO coupe en biais l'inclusion de titane, ce qui explique son contraste.

Des inclusions de type MgS ont été observées en MET. Ces sulfures ont un réseau cubique à faces centrées avec une structure de type NaCl. Une excellente concordance existe entre la valeur calculée à partir de la diffraction (0,52 nm) et celle reportée dans la littérature (0,517 nm) [VIL97].

La présence de ces inclusions de magnésium indique, soit qu'il y a eu un problème au niveau de l'ESR avec le laitier, soit que l'ébauche a été prélevée dans une zone contenant beaucoup de ségrégations ou bien qu'une addition de magnésium a été utilisée pour piéger le soufre et améliorer ainsi l'aptitude au corroyage.

Enfin, des inclusions de sulfure de calcium ont été détectées. Elles sont de forme circulaire dans le plan de la lame mince et de grande dimension (plusieurs  $\mu\text{m}$ ). Ces inclusions ont pour composition chimique moyenne (% en poids) : 57% de soufre, 20% de magnésium et 23% de calcium.

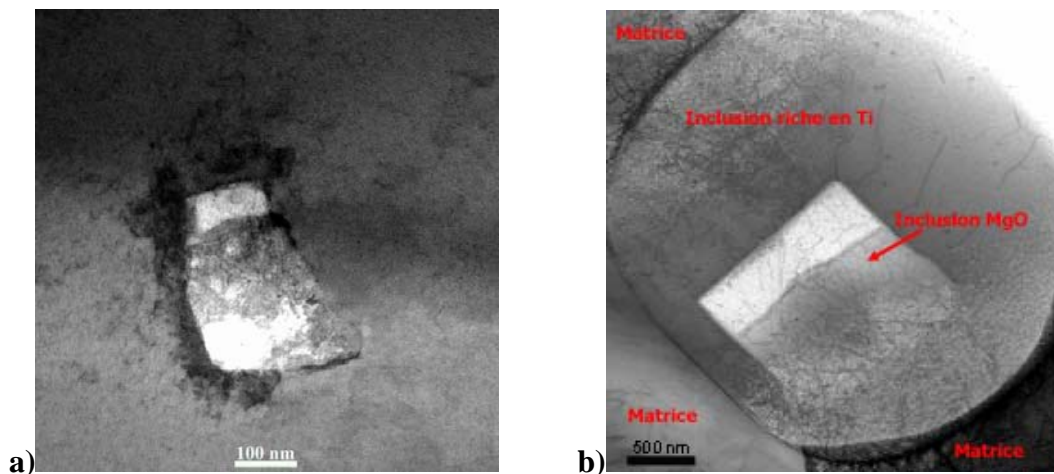


Figure II.22 : Inclusion riche en magnésium: a) Image d'une inclusion d'oxyde de magnésium, b) Inclusion riche en magnésium entourée de titane.

- Précipitation intragranulaire

Les précipités riches en chrome intragranulaires observés sont de types  $M_7X_3$  (**Figure II.23**), M représentant les éléments métalliques et X les éléments non-métalliques. Par la suite, nous considérons ces précipités comme des carbures, conformément à la bibliographie.

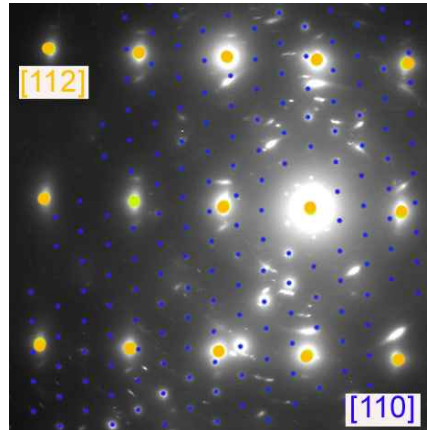


Figure II.23 : Cliché de diffraction d'un précipité intragranulaire (Jaune : matrice, Bleu : précipités).

Les précipités ont généralement une forme quelconque, mais ils peuvent aussi avoir une forme pratiquement hexagonale (**Figure II.24**). Du point de vue de leur composition chimique en éléments métalliques, ils sont constitués de 93 % en poids de chrome, 2 % en poids de fer et de 5 % en poids de nickel. Le profil EDX (figure IV.11) effectué sur un précipité intragranulaire de forme hexagonale (figure IV.10) souligne le fait que la transition entre la matrice et le précipité intergranulaire est susceptible de s'effectuer en moins d'un nanomètre. La teneur en chrome diminue jusqu'à 12% atomique dans la matrice adjacente au précipité hexagonal. La zone perturbée chimiquement a une largeur d'environ 15 nm. Des précipités plus petits sont observables à la périphérie du précipité riche en chrome. Leur faible taille et la proximité du précipité riche en chrome a empêché leur identification.

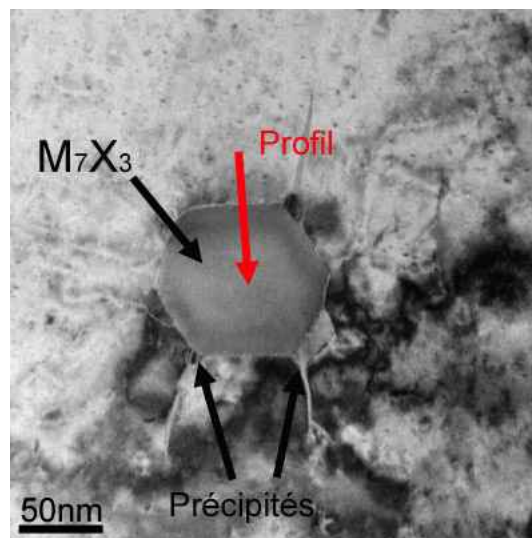


Figure II.24 : Image STEM en champ clair d'un précipité intragranulaire de type  $M_7X_3$ .

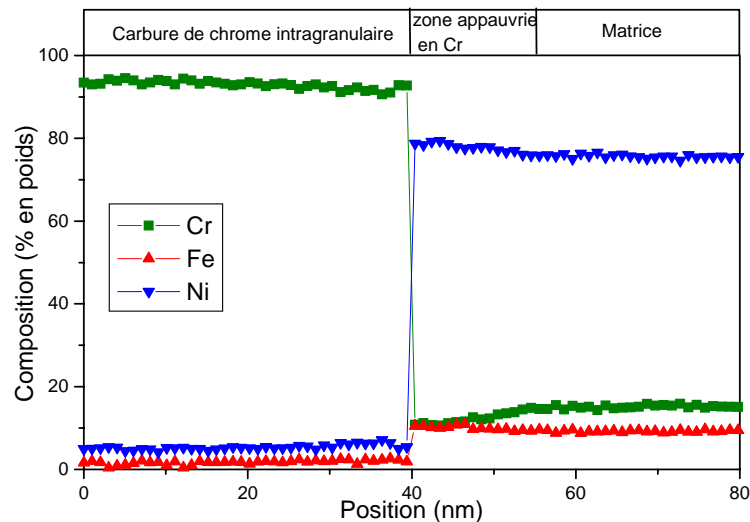


Figure II.25 : Répartition des éléments Cr, Fe et Ni à l'interface matrice/précipité effectués selon la flèche rouge de la Figure II.24.

### - Précipitation intergranulaire

L'étude des précipités intergranulaires est importante, en effet les fissures de CSC dans les alliages à base de nickel sont intergranulaires. Il est nécessaire de bien connaître leurs compositions chimiques et leur microstructure à l'état de réception pour comprendre leur interaction avec les fissures de CSC. Par la suite, les précipités intergranulaires vont être distingués selon leurs tailles :

- les précipités de petites dimensions (précipités ayant une longueur inférieure à 0,5  $\mu\text{m}$ ),
- les précipités de grandes dimensions (précipités ayant une longueur supérieure à 0,5  $\mu\text{m}$ ).

### Les précipités de petite dimension :

Les résultats présentés sont issus de l'analyse complète effectuée sur un même précipité. Des analyses analogues ont été obtenues sur un grand nombre de précipités. Une précipitation fine existe au niveau de certains joints de grains. Ces précipités ont une largeur d'environ 50 nm et une longueur de 200 nm (**Figure II.26**). Ces précipités intergranulaires sont de type  $M_{23}X_6$  (**Figure II.27**) avec un paramètre de maille de 1.06 nm. Dans certains cas le bore, l'azote et le phosphore peuvent se substituer au carbone. Les précipités observés (8 sur 5 lames différentes) présentent une relation d'épitaxie de type cube-cube avec un des grains de la matrice (**Figure II.27**).

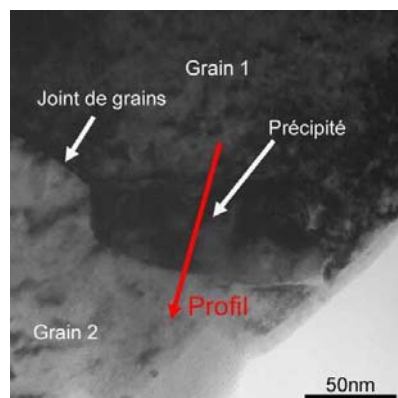




Figure II.26 : Image en champ clair d'un précipité intergranulaire riche en chrome.

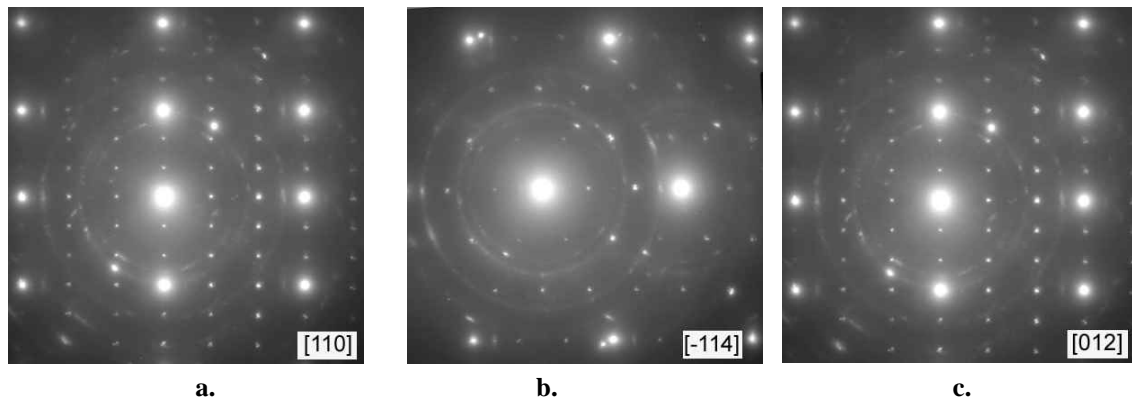


Figure II.27 : Clichés de diffraction électronique sur la matrice et le précipité selon l'axe de zone : [110] de la matrice et du précipité (image a.), [012] (image b.) et [114] (image c.)

Un profil EDX (**Figure II.28**) a été effectué perpendiculairement au joint de grains sur un précipité (**Figure II.26**). Ces analyses révèlent que les précipités sont constitués d'un noyau riche en nickel. La teneur relative en éléments métallique est de 92% en poids Ni, 5% en poids Cr et de 3% en poids Fe. Le noyau est entouré d'une zone enrichie en chrome. La teneur en chrome est très variable selon les précipités et la zone où l'on effectue l'analyse sur un même précipité. Elle est plus importante à la périphérie des précipités.

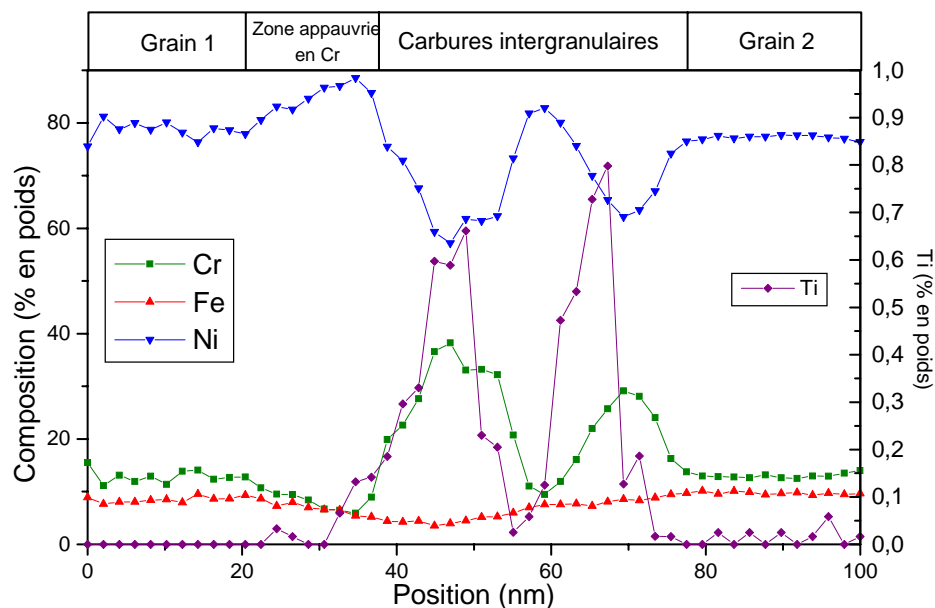


Figure II.28 : Profil EDX à travers un précipité intergranulaire, suivant la ligne A de la **Figure II.26**.

Le titane est aussi détecté dans les précipités, avec des teneurs de l'ordre de 1% massique. Sa répartition suit approximativement celle du chrome suivant la **Figure II.28**. De plus, il existe une zone appauvrie en chrome autour des précipités. L'appauvrissement en chrome est variable de quelques pour cent à 10% selon les précipités et a été observé seulement du côté où le précipité est en relation d'épitaxie avec la matrice. L'observation d'une zone riche en nickel au centre de ces précipités peut paraître surprenante. En effet, il n'existe pas de carbure de nickel  $\text{Ni}_{23}\text{C}_6$ , par contre il existe des borures de nickel  $\text{Ni}_{23}\text{B}_6$ . L'explication la plus plausible est donc que les cœurs de ces précipités sont des borures de nickel entourés par une coque de carbure de chrome.

### Les précipités de grande dimension :

Les précipités intergranulaires de grandes dimensions sont également de type  $M_{23}X_6$ . Une précipitation importante existe au niveau de certains joints de grains. Ces carbures ont une taille d'environ (Figure II.29) 100 nm de large et plus de 500 nanomètres de longueur. Ces précipités apparaissent fortement enrichis en chrome. Les analyses EDX indiquent qu'il ne semble pas exister de zone riche en nickel au centre des précipités (Figure II.30).

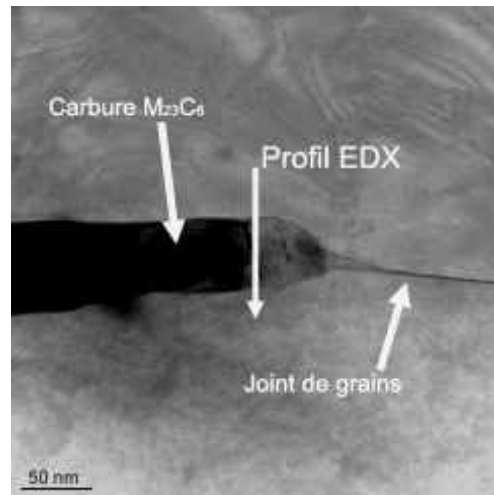


Figure II.29 : Image STEM en champ clair d'un précipité intergranulaire de grande dimension, le profil EDX de la Figure II.30 est indiqué par une flèche.

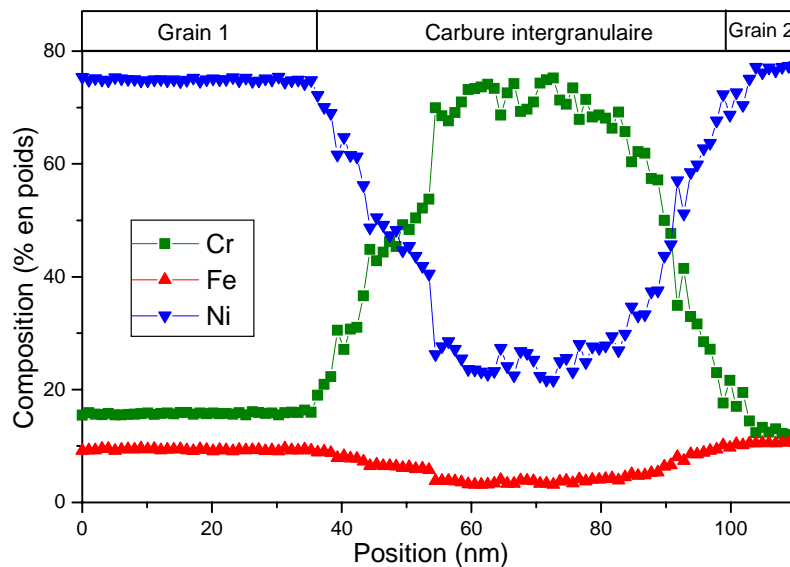


Figure II.30 : Profil EDX à travers un précipité intergranulaire riche en chrome.

Seuls, quelques précipités ont été observés, il n'a pas été possible de vérifier l'épitaxie et la présence d'une zone appauvrie en chrome dans le matériau. Les carbures intergranulaires  $M_{23}C_6$  sont généralement minoritaires dans l'alliage 600. Les seuls matériaux où les précipités  $M_{23}C_6$  ont été observés majoritairement, étaient des matériaux ayant une très forte concentration en bore (environ 20 ppm en poids) [HAL85, NAG85]. Dans ces publications, les précipités  $M_{23}C_6$  étaient riches en bore. Ceci a été confirmé par les travaux de KRUGER [KRU88], qui a trouvé que le bore était l'élément interstitiel majeur dans ces précipités. Une précipitation constituée de  $M_{23}C_6$  et de  $M_7C_3$  a aussi été observée sur des échantillons ayant subi un traitement thermique de 100h à 650°C et où tout le carbone était en solution [HAL85].

2.4 Observations SIMS

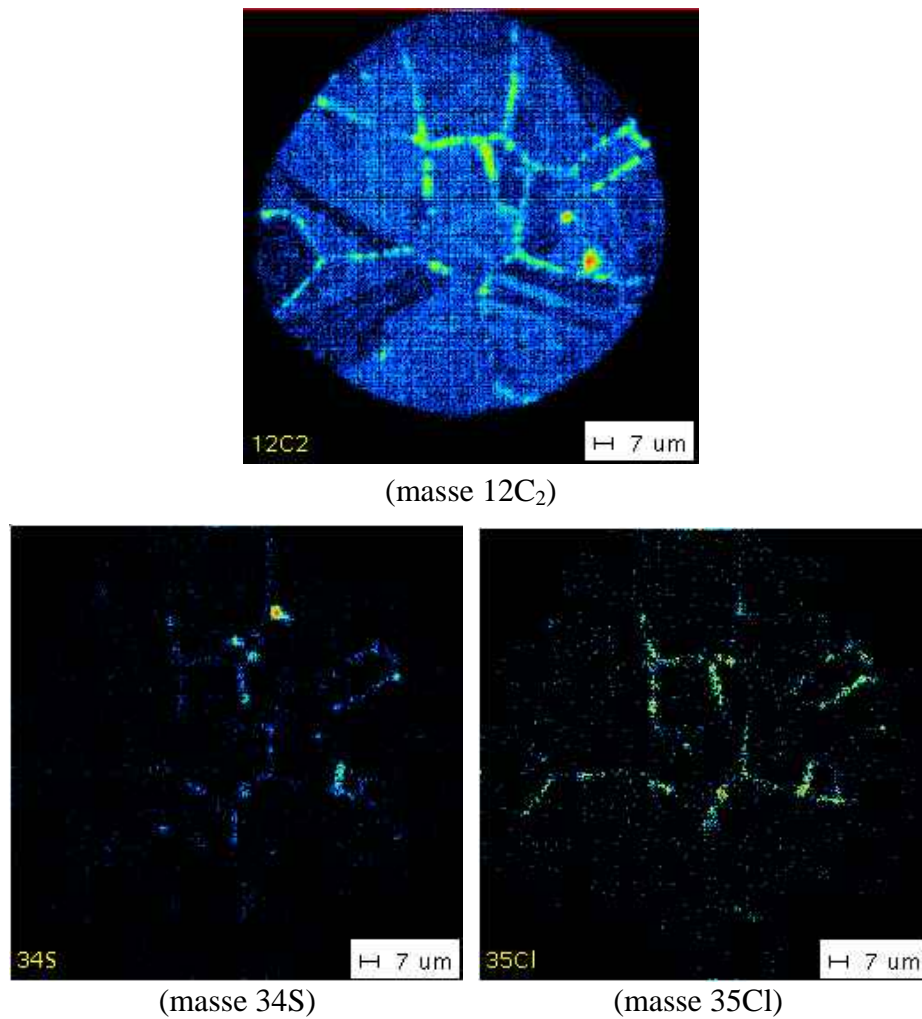


Figure II.31 : Images obtenues en SIMS à différentes masses atomique sur l'alliage U581

Les analyses SIMS montrent que le soufre et le chlore sont présents aux joints de grains dans le tube U581 (**Figure II.31**), la présence de chlore aux joints de grains est surprenante. Le SIMS ne permet pas d'obtenir directement des résultats quantifiés, il n'est donc pas possible de déterminer les teneurs de ces éléments au sein du tube. Ces teneurs peuvent donc être aussi faibles que la limite de détection du SIMS soit quelques ppm. On ne détecte pas de façon significative la présence d'oxygène ou d'hydrogène.

- **Résumé et conclusions :**

### **Les matériaux modèles :**

Afin d'étudier l'influence du chrome sur la corrosion généralisée et sur la corrosion sous contrainte, des alliages modèles avec 7 teneurs en chrome ont été fabriqués avec une composition chimique et une gamme de fabrication représentative des matériaux industriels. Comme les coulées fabriquées n'avaient pas la même microstructure, des traitements thermomécaniques ont été effectués afin d'obtenir pour toutes les teneurs en chrome des microstructures équivalentes : une structure intragranulaire et partiellement recristallisée, une structure intergranulaire. Aucune précipitation n'a été observée sur les alliages à bas chrome (5% et 10% de chrome). De plus, l'influence de la teneur en carbone en solution et de la teneur en chrome a été mise en évidence sur les propriétés mécaniques en traction (limite d'élasticité, limite à la rupture) des alliages à l'état de réception.

### **Le tube U581 :**

A la surface externe du tube, il existe une couche à petits grains (quelques centaines de nm) et écrouie en surface, son épaisseur est inférieure à 3 micromètres. La surface interne est très endommagée et de nombreuses impuretés y ont été détectées (Soufre, Silicium, Calcium). La précipitation des carbures est en majeure partie intergranulaire. La plupart des joints sont couverts par des petits précipités et quelques joints par de grands précipités. Les précipités intergranulaires sont tous des précipités du type  $M_{23}X_6$ . Les précipités de petites tailles sont probablement des borures de nickel entourés par une coque de carbure de chrome. Les précipités de grande taille sont riches en chrome et de type  $M_{23}C_6$ . La présence de précipités du type  $M_{23}C_6$  aux joints de grains laisse supposer que soit l'alliage est resté entre 500°C et 900°C pendant une durée assez importante au cours du dernier traitement thermique, soit la teneur en bore dans l'alliage est importante. La précipitation intragranulaire est constituée pour moitié d'inclusions d'oxyde de magnésium, pour un quart environ de sulfures de magnésium et de calcium et le reste de carbures de chrome de type  $M_7C_3$ .